

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Alain CONVERS

LICENCIÉ ES SCIENCES

INGÉNIEUR E. N. S. I. C.

Première thèse

Adsorption des hydrocarbures en lit fixe sur tamis moléculaires

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 9 juillet 1964 devant la Commission d'examen

MM. les professeurs DUVAL.....	Président
BASTICK	{ Examineurs
LE GOFF	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Alain CONVERS

LICENCIÉ ES SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. I. C.

Première thèse

Adsorption des hydrocarbures en lit fixe sur tamis moléculaires

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 9 juillet 1964 devant la Commission d'examen

MM. les professeurs DUVAL..... *Président*

BASTICK
LE GOFF } *Examineurs*

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

Doyen

M. AUBRY

Assesseur

M. GAY

Doyens honoraires

CORNUBERT

DELSARTE

URION

ROUBAULT

Professeurs honoraires

CROZE

RAYBAUD

LAFFITTE

LERAY

JOLY

LAPORTE

EICHHORN

CAPELLE

GODEMENT

DUBREIL

SCHWARTZ L.

DIEUDONNE

de MALLEMANN

LONGCHAMBON

LETORT

DODE

GAUTHIER

GOUDET

OLMER

CORNUBERT

CHAPELLE

GUERIN

CHEVALLIER

WAHL

Maîtres de conférences honoraires

LIENHART

PIERRET

Professeurs

URION

DELSARTE

ROUBAULT

VEILLET

BARRIOL

BIZETTE

GUILLIEN

GIBERT

LEGRAS

BOLFA

NICLAUSE

FAIVRE

AUBRY

DUVAL

COPPENS

FRUHLING

SUHNER

HILLY

LE GOFF

CHAPON

HEROLD

SCHWARTZ

GAYET

Chimie biologique

Analyse supérieure

Géologie

Biologie animale

Chimie théorique

Physique

Electronique

Chimie physique

Mécanique rationnelle

Minéralogie

Chimie

Physique appliquée

Chimie minérale

Chimie

Radiogéologie

Physique

Physique expérimentale

Géologie

Génie chimique

Chimie biologique

Chimie industrielle

Exploit. minière

Physiologie

MANGENOT

MALAPRADE

HADNI

BONVALET

KERN

BASTICK

DUCHAUFOR

NEEL

GARNIER

WEPPE

BERNARD

CHAMPIER

REGNIER

GAY

WERNER

CONDE

STEPHAN

EYMARD

LEVISALLES

N.

N.

N.

Phytopathologie

Chimie

Physique

Mécanique physique

Minéralogie

Chimie

Pédologie

Chimie ind. organique

Agronomie

Minéralogie appliquée

Géologie appliquée

Physique

Physico-chimie

Chimie biologique

Botanique

Zoologie

Zoologie

Cal. Dif. et Int.

Chimie organique

Botanique

Physique

M. M. P.

Maîtres de conférences et professeurs sans chaire

GOSSE

ROCCI

VUILLAUME

Mme BASTICK

GUDEFIN

HORN

FRENTZ

Mme HERVE

AUROUZE

MARI

Mécanique physique

Géologie

Psychophysiologie

Chimie M. P. C. Epinal

Physique

Physique

Biologie animale

Math. (Propédeutique)

Géologie

Chimie I. S. I. N.

LAFON

FELDEN

FLECHON

VIGNES

Mlle HUET

DEVIOT

BLAZY

BALESDENT

JANOT

Physique I. S. I. N.

Phys. Théor. et Nucl.

M. P. C.

Physique (Mines)

Math. (S. P. C. N.)

Physique du solide

Minéralogie appl. (Géol.)

Ther. chim. appliquée

Phys. M. P. C. Epinal

Secrétaire principal : C. CARON

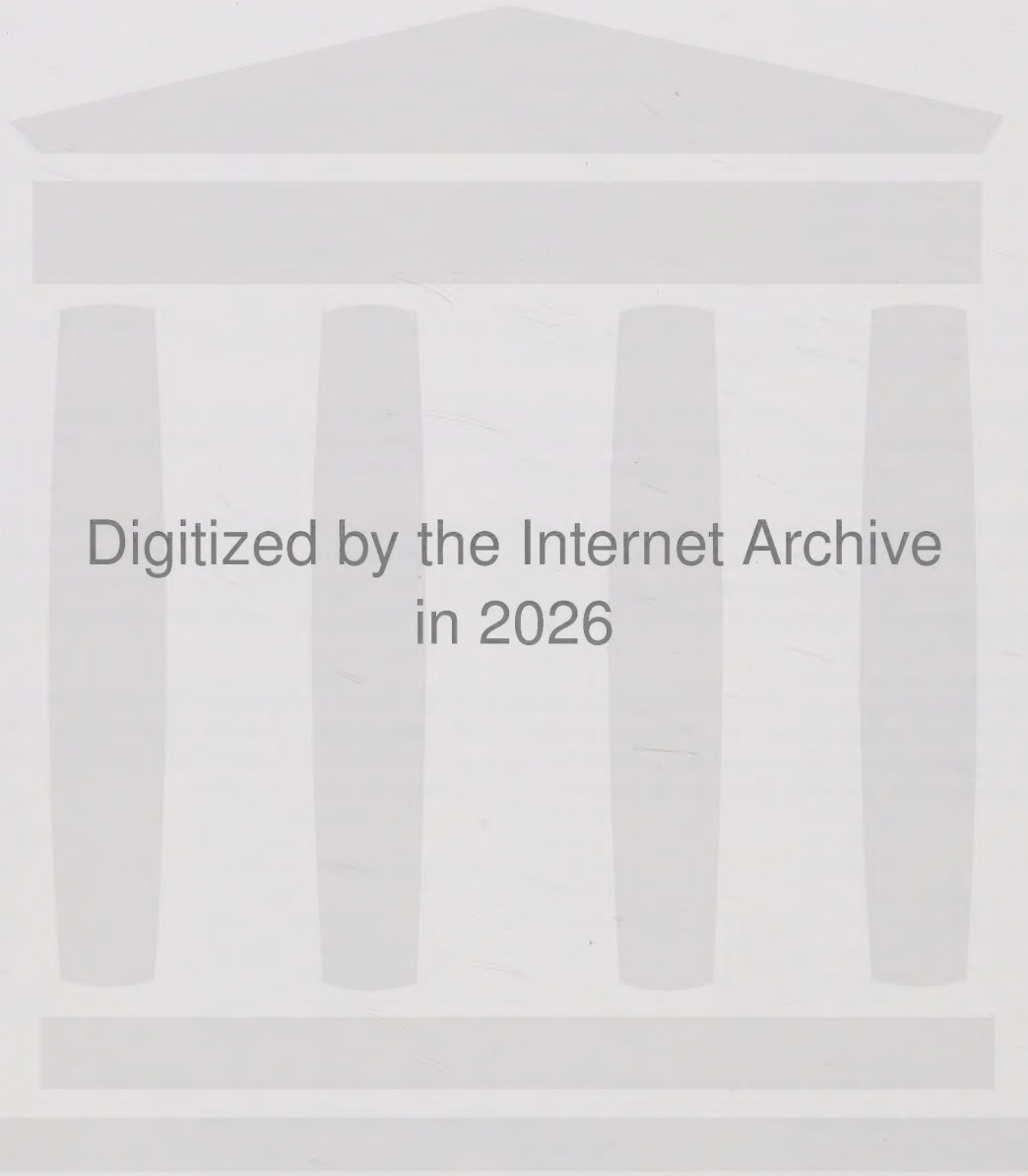
Ce travail a été effectué dans les laboratoires du département de Physico-Chimie Appliquée de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE.

Que M. Le Goff, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, qui a bien voulu en assumer la direction et n'a cessé de me manifester sa bienveillante attention, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie M. Defives pour l'aide constante et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail, et assure toutes les personnes ayant participé à cette recherche de ma sincère reconnaissance, particulièrement M. Vignes pour la contribution efficace qu'il m'a apportée en voulant bien se charger des calculs numériques effectués sur la CAB 500 de l'I. F. P.

En la personne de M. Coussemant, directeur du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique, et en la personne de M. Durandet, chef du département de Physico-Chimie Appliquée, j'exprime mes remerciements à l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE pour l'aide matérielle qui m'a permis de mener à bien cette étude.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0017

SOMMAIRE

	Pages
NOTATIONS	7
I. INTRODUCTION	9
1. Procédés de séparation par adsorption	9
2. Objet de notre étude	10
II. RESUME	13
III. ANALYSE MATHEMATIQUE DU PROBLEME	14
1. Exposé du problème	14
2. Mise en équation	15
IV. BIBLIOGRAPHIE	18
1. Premières interprétations	18
2. Cinétique d'adsorption	19
3. Principales solutions	23
V. ETUDE THEORIQUE	34
1. Introduction	34
2. Front d'adsorption - Solution proposée	34
3. Analyse du schéma cinétique	44
4. Front de désorption par élution	47
VI. TRAVAIL EXPERIMENTAL	50
1. Appareil	50
2. Technique expérimentale	62
3. Etude expérimentale	63
VII. RESULTATS ET INTERPRETATIONS	67
1. Fronts de désorption	67
2. Fronts de diffusion axiale	71
3. Fronts d'adsorption	75
VIII. CONCLUSIONS	96
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

NOTATIONS

a, b, A, B	Des constantes
a'	Aire interfaciale d'échange entre le fluide et les particules d'adsorbant (cm^2/g)
C	Concentration du fluide en soluté (g/cm^3)
d _p	Diamètre moyen des particules (cm)
D	Coefficient de dispersion axiale (cm^2/s)
D _M	Diffusivité moléculaire du soluté dans le mélange fluide (cm^2/s)
D _s	Coefficient de diffusion dans le solide en phase adsorbée (cm^2/s)
D _p	Coefficient de diffusion dans le solide en phase fluide (cm^2/s)
G	Débit massique du fluide par unité de surface du lit ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$)
h _f	Chaleur spécifique du fluide (cal./g. °C)
h _s	Chaleur spécifique du solide (cal./g. °C)
H	Chaleur d'adsorption du soluté (cal./g de soluté adsorbé)
I ₀	Fonction de Bessel de 1ère sorte et d'ordre zéro
j _d	Facteur adimensionnel de transfert
k _g	Coefficient de transfert dans la phase fluide (cm/s)
k _s	Coefficient de transfert dans la phase solide (cm/s)
p	Poids d'adsorbant (g)
q	Concentration moyenne du soluté dans la phase solide (g/g d'adsorbant)
q ₀ *	Concentration du soluté dans le solide en équilibre avec C ₀
q _i	Concentration du soluté dans le solide à la surface des particules
q _r	Concentration du soluté dans le solide à une distance r du centre de la particule
Q	Débit volumique du fluide (cm^3/s)
r	Distance à partir du centre de la particule (cm)
r'	Coefficient de distribution (adimensionnel)
t	Temps (seconde)
T	Température dans le lit (°C)
u	Vitesse interstitielle du fluide dans le lit (cm/s)
w	Vitesse de propagation de l'onde constante (cm/s)
x = C/C ₀	Rapport de la concentration du fluide c à la concentration d'entrée maximum C ₀

$y = q/q_o^*$	Rapport de la concentration moyenne dans le solide à la concentration maximum en équilibre avec C_o
Z	Longueur de lit (cm)
μ	Viscosité du fluide (poise)
ρ_f	Masse spécifique du fluide (g/cm^3)
ρ_s	Masse spécifique du solide (g/cm^3)
ϵ	Fraction de vide dans le lit.

I. INTRODUCTION

1. - PROCÉDES DE SÉPARATION PAR ADSORPTION

L'adsorption en tant que procédé de séparation fait partie des opérations physico-chimiques fondamentales permettant par transfert sélectif de matière d'isoler les constituants d'un mélange. Cette opération bien qu'employée dans l'industrie reste cependant beaucoup plus limitée dans ses applications que des procédés de séparation tels que la distillation ou l'extraction.

Jusqu'à présent on ne l'utilisait guère que dans un domaine où sa supériorité sur les autres moyens classiques de séparation est certain, à savoir, l'adsorption de constituants en très faible concentration : le séchage des gaz ou l'élimination des impuretés de mélanges fluides par exemple.

L'apparition de nouveaux adsorbants synthétiques de type "zéolithe" a donné ces dernières années aux procédés de séparation par adsorption un intérêt nouveau dû aux remarquables propriétés de ces corps et il n'est pas exclu que d'ici quelques temps l'adsorption ne vienne concurrencer d'autres opérations considérées jusqu'alors comme plus économiques.

Les séparations par adsorption sont effectuées le plus généralement par passage d'un mélange fluide sur une colonne d'adsorbant suivant différentes techniques opératoires. Mis à part l'hypersorption où l'adsorbant circule à contre courant du fluide mais qui est d'un emploi assez rare à cause des difficultés rencontrées dans sa mise en œuvre, les procédés d'adsorption sont le plus souvent des opérations discontinues où l'adsorbant reste fixe dans la colonne et c'est pourquoi on a l'habitude de les définir par le terme général d'opérations en lit fixe.

Le fractionnement résulte de la différence de vitesse à laquelle chacun des constituants à séparer se propage à l'intérieur du lit. On utilise le plus couramment trois techniques de séparation.

La première est l'adsorption frontale d'un seul constituant. Elle concerne un mélange où seul un des composés est adsorbé de manière appréciable. Dans ce cas on fait passer le mélange contenant généralement le composé adsorbé en faible quantité sur la colonne d'adsorbant jusqu'à ce que le lit soit saturé en ce composé. Tant que le lit n'est pas saturé on recueille à la sortie un fluide débarrassé du composé adsorbé. Après saturation le lit doit être régénéré. Cette technique est celle qui est le plus largement employée dans l'industrie, en particulier, dans les unités de séchage des gaz.

La seconde technique est la séparation par élution chromatographique. Elle consiste à introduire le mélange à séparer en haut du lit fixe, puis à le développer et le faire progresser, soit par un solvant inerte, soit par un solvant contenant un composé plus adsorbé. Chaque constituant se propageant à une vitesse propre dans la colonne, la séparation sera d'autant meilleure que la colonne est plus longue. Cette technique est intéressante comme méthode analytique mais elle ne peut permettre des séparations industrielles à cause des masses d'adsorbant et de solvant mises en jeu pour les faibles quantités séparées.

La troisième technique est l'adsorption frontale d'un mélange de plusieurs constituants adsorbés. La solution de composition fixe est introduite à débit constant dans la colonne. A la sortie du lit on observe l'apparition successive de fronts limitant différentes zones. Une première zone correspondant à la sortie du solvant inerte (si on a utilisé un solvant) puis pour un mélange de deux constituants A - B par exemple, une deuxième zone correspondant à la sortie du composé le moins adsorbé A, puis, enfin une troisième zone correspondant à la sortie du mélange initial A + B ; la colonne se trouvant alors saturée en ces deux constituants. Une telle opération ne permet donc la séparation effective que du composé le moins adsorbé. Notons que en général au processus d'adsorption frontale s'ajoute un phénomène de déplacement dû au fait que les adsorptions des différents composés ne sont pas indépendantes les uns des autres ; il en résulte que pour la deuxième zone par exemple, la concentration de A, déplacé par B plus adsorbé est supérieure à sa concentration dans la solution introduite.

Notons aussi que l'emploi d'un solvant inerte n'est pas indispensable. Le rôle de celui-ci peut être tenu par le composé le moins adsorbé. Cette méthode outre son intérêt analytique est applicable industriellement dans le cas de la séparation d'un mélange de deux composés ou plus généralement d'un mélange de deux groupes de constituants d'espèces chimiques différentes.

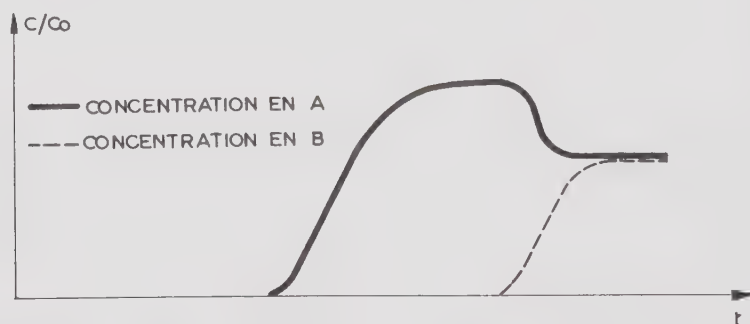


Fig.1.1. ADSORPTION FRONTALE D'UN MELANGE DE 2 CONSTITUANTS ADSORBES

2. - OBJET DE NOTRE ETUDE

L'objet de notre recherche est l'étude du comportement d'un lit fixe de tamis moléculaires au cours de l'adsorption et de la désorption d'un hydrocarbure dilué dans un gaz inerte.

a) Structure et propriétés des tamis moléculaires

Les tamis moléculaires sont des adsorbants appartenant à la classe des "zéolithes". Chimiquement ce sont des aluminosilicates dont la structure tridimensionnelle est composée d'un réseau de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , chaque oxygène se partageant entre deux tétraèdres et la neutralité globale de l'édifice étant assurée par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux.

L'effet d'adsorption de ces cristaux apparaît lorsqu'on a enlevé l'eau de cristallisation sous l'effet de la chaleur par exemple. Une fois cette eau retirée, les tamis se présentent avec une répartition uniforme de cavités dont l'accès est donné par des "fenêtres" ayant toutes la même dimension pour une même espèce de tamis. C'est cette géométrie uniforme des pores qui différencie nettement les tamis moléculaires des autres adsorbants classiques et qui leur confère ce pouvoir de tamiser les molécules.

La Société Linde produit une série de zéolithes synthétiques dont les plus courants sont commercialisés sous les appellations 3A, 4A, 5A, 10X et 13X. Les chiffres correspondent aux diamètres des fenêtres en angströms tout au moins pour la série A, tandis que les lettres A et X indiquent l'appartenance à deux systèmes de cristallisation différents.

On peut donc envisager avec les tamis un premier mode de séparation fondé uniquement sur l'encombrement stérique des molécules traitées. Dans un mélange de différents constituants, certaines molécules suffisamment petites auront la possibilité d'accéder aux cavités et d'être ensuite adsorbées, tandis que d'autres plus grosses seront irrémédiablement exclues à cause de leur taille. Un procédé permettant la séparation des carbures aliphatiques en chaînes droites des carbures ramifiés a ainsi été mis au point.

Il est possible d'envisager un second mode de séparation fondé sur la différence de sélectivité à l'équilibre des tamis pour les molécules d'un mélange. Dans ce cas, les constituants les plus adsorbés se propagent le plus lentement dans la colonne et déplacent les constituants les moins adsorbés qui les ont précédés. Ainsi les corps polaires ou présentant des liaisons doubles seront adsorbés préférentiellement aux autres composés.

On peut enfin imaginer un troisième mode de séparation sur les tamis fondé sur la différence de vitesse d'adsorption entre les constituants d'un mélange. Les corps dont les molécules diffusent le plus rapidement dans le solide seront relativement plus adsorbés, tout au moins dans les tout premiers stades de l'adsorption.

b) Adsorption dynamique d'un seul constituant adsorbable dilué dans un gaz porteur

Le comportement du lit fixe en adsorption dynamique est lié, d'une part, à la connaissance de l'équilibre et, d'autre part, à la connaissance de la cinétique d'adsorption. Si les données d'équilibre, en général déterminées indépendamment sont connues, le calcul du lit fixe exige encore l'évaluation des phénomènes cinétiques. Outre les mécanismes habituels communs à toute adsorption que sont les mécanismes de transferts diffusionnels et la réaction d'adsorption elle-même, entrent dans ces phénomènes cinétiques le phénomène de dispersion axiale propre à l'adsorption dynamique.

On dispose généralement de trois techniques principales lorsqu'on veut entreprendre l'étude cinétique d'un lit fixe :

- La technique chromatographique où l'interprétation se fait à partir du pic de concentration obtenu à la sortie de la colonne ;
- La technique à variation sinusoidale de la concentration qui consiste à introduire dans la colonne le constituant à étudier dilué dans un gaz porteur et à une concentration présentant une loi de variation sinusoidale dans le temps ;
- Enfin, la technique frontale qui elle consiste à introduire dans la colonne le composé à étudier dilué dans un gaz porteur sous forme d'un front de concentration constante et ici encore l'interprétation se fait par analyse du front enregistré au sortir du lit fixe.

C'est cette dernière technique que nous avons choisie d'utiliser et ce pour deux raisons principales ; d'abord à cause de la plus grande simplicité de l'étude théorique et de la réalisation expérimentale et ensuite parce que cette technique représente une opération de séparation industrielle.

c) Intérêt de l'étude

Cette étude présente d'abord un intérêt fondamental puisqu'elle doit nous permettre de déterminer l'importance relative des mécanismes cinétiques de l'adsorption et en particulier d'évaluer la résistance au transfert dans le solide, sur laquelle on ne possède que très peu de renseignements à l'heure actuelle. En outre, elle permettra d'atteindre les paramètres nécessaires au calcul effectif d'un adsorbent fonctionnant suivant le principe du lit fixe.

II. RESUME

Nous avons mis au point un appareil permettant d'étudier le comportement d'un lit fixe de tamis moléculaires en adsorption et en désorption, et nous avons réalisé des expériences successivement sur des tamis en granulés 13X, 5A et 10X avec de l'heptane comme soluté et de l'azote comme gaz porteur.

Nous avons donné une solution théorique au problème de l'adsorption valable pour les isothermes fortement favorables exhibées par les tamis moléculaires, qui tient compte de la dispersion axiale dans le lit et qui suppose que la cinétique d'adsorption est régie par les deux mécanismes de transfert que sont la diffusion dans le film fluide et la diffusion dans le solide.

La comparaison des fronts calculés et des fronts expérimentaux nous a permis de conclure à une influence négligeable de la résistance dans le film gazeux.

Nous avons montré qu'il était possible d'interpréter correctement ces expériences d'adsorption en assimilant les isothermes des tamis à des isothermes irréversibles et en limitant les retards cinétiques à la dispersion axiale et au transfert par diffusion dans le solide.

Nous avons vérifié que ce schéma permettait de prévoir avec une bonne précision l'évolution des fronts avec les variations du débit et de la concentration d'entrée C_0 .

Nous avons donné une méthode d'interprétation permettant, à partir de deux fronts expérimentaux obtenus à des débits différents, de déterminer tous les paramètres nécessaires au calcul complet d'un adsorbateur fonctionnant suivant le principe du lit fixe.

L'interprétation des courbes de désorption par élution s'est avérée très satisfaisante ; nous avons pu montrer que la déformation des fronts de désorption est essentiellement due à la forme de l'isotherme d'adsorption et que les phénomènes cinétiques n'y prennent qu'une part négligeable. Ce résultat nous a permis de présenter une méthode graphique très rapide de détermination de l'isotherme.

III. ANALYSE MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME

1. - EXPOSE DU PROBLÈME

Si nous envoyons le mélange d'un gaz porteur non adsorbé et d'une vapeur adsorbable (soluté) de concentration fixe C_0 à un débit constant dans une colonne remplie d'adsorbant actif, un front d'adsorption, dans lequel la concentration de la phase gazeuse et de la phase solide varient en chaque point, va se développer dans la colonne. L'existence de ce front peut s'expliquer qualitativement de la manière suivante :

- Pour mieux comprendre, décomposons les premières épaisseurs d'adsorbant en couches fictives très minces que l'on peut supposer fonctionnant comme autant de petits échangeurs indépendants et raisonnons sur la phase gazeuse par exemple.

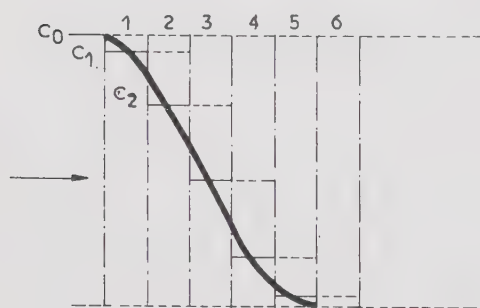


Fig. III.1.

Le mélange de concentration C_0 arrivant en contact avec la première couche, il va y avoir transfert du soluté de la phase gazeuse vers l'adsorbant de sorte que la concentration gazeuse va diminuer et se fixer à une valeur C_1 par exemple telle que $C_1 < C_0$. A son tour, le fluide de concentration C_1 va entrer en contact avec la seconde couche d'adsorbant encore vierge où l'adsorption va faire chuter la concentration gazeuse à une valeur C_2 telle que $C_2 < C_1$ et ainsi de suite jusqu'à une concentration nulle pour un nombre suffisant de couches (Fig. III. 1.).

Ce front une fois formé à l'entrée de la colonne va progresser dans celle-ci, si bien qu'à chaque instant il soit possible de distinguer 3 zones différentes dans le lit.

Une zone en aval du front où l'adsorbant et le fluide se trouvent à l'équilibre et débarrassés de soluté ($c = q = 0$).

Une zone qui contient le front dite "zone d'adsorption" où la concentration de la phase fluide croît de 0 à C_0 ; la concentration d'entrée, alors que la concentration dans l'adsorbant croît elle de 0 à q_0^* (capacité de l'adsorbant en équilibre avec C_0).

Et enfin, une zone en amont du front où l'adsorbant est en équilibre avec le fluide de concentration C_0 .

Le front se propageant dans le colonne au cours de l'adsorption, la concentration gazeuse C dans le lit est une fonction de la variable d'espace Z et du temps t , $c = f(Z, t)$.

On n'atteint pas d'état stationnaire des concentrations et le lit fixe constitue donc une opération essentiellement transitoire, ce qui complique beaucoup la résolution mathématique du problème.

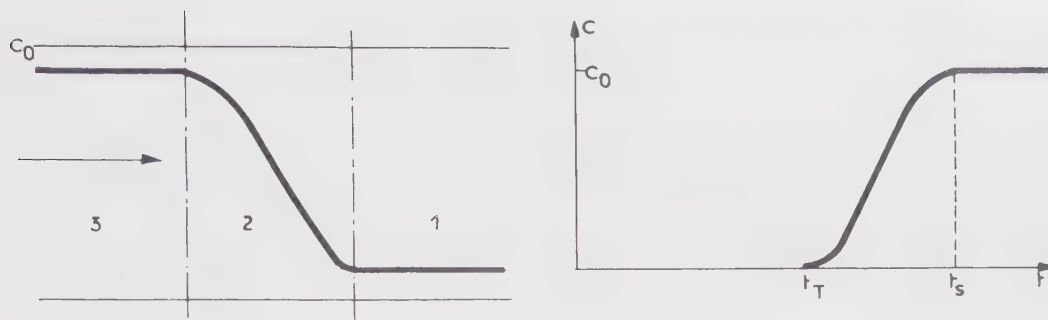


Fig. III, 2.

En fait, expérimentalement nous ne mesurons pas la répartition des concentrations dans le lit car cela poserait quelques difficultés techniques ; nous nous contentons d'analyser le mélange fluide à la sortie de la colonne au moyen d'un détecteur approprié. Nous obtenons ainsi une courbe concentration-temps qui a grossièrement la forme d'un S. Au début, seul le gaz porteur va sortir, puis, au bout d'un certain temps t_T ou temps de transition, (en anglais "breakthrough time") l'analyse mettra en évidence les premières traces de soluté dans le mélange fluide sortant. La concentration en ce composé va alors croître progressivement avec le temps jusqu'à une valeur finale égale à la concentration d'entrée C_0 pour un temps t_s appelé temps de saturation (en anglais "exhaustion time").

La forme et la position de cette courbe vont dépendre non seulement du système soluté-adsorbant étudié, mais également des conditions opératoires. C'est au moyen de cette courbe concentration-temps enregistrée à la sortie de la colonne que l'on peut confronter l'expérience avec la solution théorique apportée au problème.

2. - MISE EN EQUATION

Le comportement du lit fixe étant trop complexe pour permettre une description mathématique complète, nous devons choisir un modèle simplifié, et pour cela, faire un certain nombre d'hypothèses de manière à négliger des phénomènes qui compliqueraient grandement les équations.

Nous ferons quatre hypothèses principales qui, comme nous le verrons par la suite, ne se trouvent pas obligatoirement vérifiées au laboratoire, mais qu'il est indispensable de faire dans une première étape vers une meilleure compréhension des fronts d'adsorption.

Nous supposons donc que :

- a) il n'y a pas de gradient de concentration radial dans le lit ;
- b) le fluide est incompressible ;
- c) le soluté est en faible concentration dans le gaz porteur ;
- d) l'adsorption se fait de manière isotherme.

La condition (a) d'une part, résulte de la condition (d) et, d'autre part implique que le profil de vitesse dans une section de la colonne est uniforme.

Les conditions (a), (b) et (c) permettent donc d'admettre que la vitesse du fluide est uniforme en tout point de la colonne.

La condition (a) permet de considérer que la concentration en soluté est uniforme dans une section de la colonne ; la condition (c) nous permet d'appliquer les lois de la diffusion de Fick, et la condition (d) permet de négliger les phénomènes thermiques.

La mise en équation du problème va consister à faire un bilan du soluté pendant un intervalle de temps dt , dans un élément de volume limité par les sections de cotes Z et $Z + dZ$ et par les parois de la colonne.

Le flux entrant par la face Z se décompose en deux flux, le flux de convection :

$$Su \epsilon C dt$$

et le flux de diffusion :

$$- S \epsilon D \frac{\delta C}{\delta Z} dt$$

Il en est de même du flux sortant par la face $Z + dZ$.

Le flux de convection s'écrit :

$$Su \epsilon \left(C + \frac{\delta C}{\delta Z} dZ \right) dt$$

et le flux de diffusion :

$$- S \epsilon D \frac{\delta}{\delta Z} \left(C + \frac{\delta C}{\delta Z} dZ \right) dt$$

Les quantités accumulées dans le volume ($S dZ$) pendant l'intervalle de temps dt sont de deux sortes ; la quantité accumulée dans la phase gazeuse :

$$S dZ \epsilon \frac{\delta C}{\delta t} dt$$

et la quantité accumulée dans l'adsorbant :

$$S dZ \rho_s \frac{\delta q}{\delta t} dt$$

Ecrivons maintenant que la différence des flux entrant et sortant est égale à la somme des quantités accumulées. Il vient :

$$- Su \epsilon \frac{\delta C}{\delta Z} dZ dt + S \epsilon D \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} dZ dt = S \epsilon \frac{\delta C}{\delta t} dZ dt + S \rho_s \frac{\delta q}{\delta t} dZ dt$$

soit en divisant par $S \epsilon dZ dt$.

$$- D \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} + u \frac{\delta C}{\delta Z} + \frac{\delta C}{\delta t} + \frac{\rho_s}{\epsilon} \frac{\delta q}{\delta t} = 0 \quad (1)$$

C'est en la résolution de cette équation aux dérivées partielles du second ordre, associée aux conditions initiales et aux conditions aux limites que réside la solution du problème.

Nous avons écrit le flux de diffusion selon la loi de Fick en introduisant un coefficient de diffusion D . En fait, dans un lit fixe le phénomène de dispersion axiale est dû aux effets combinés de deux phénomènes ; d'une part, la diffusion moléculaire due au gradient de concentration longitudinale et dont on peut mesurer la diffusivité D_M pour le système soluté-gaz porteur au repos, et, d'autre part, la diffusion turbulente qui traduit le mélangeage dans chaque interstice entre les grains et que l'on peut chiffrer en introduisant une diffusivité turbulente D_T .

Le fait même de définir cette diffusivité turbulente implique que la flux de diffusion provoqué par le mélangeage est donné par la loi de Fick.

$$\text{Flux de diffusion turbulente} = - D_T \frac{\delta C}{\delta Z}$$

Plusieurs auteurs parmi lesquels Kramers et Alberda (I) puis Aris et Amundson (II) ont, en prenant un modèle relativement simple, traduit mathématiquement ce phénomène et ils ont montré que la solution tendait asymptotiquement vers la loi de Fick lorsque le rapport de la longueur du lit à la dimension des particules tend vers $+\infty$. En admettant que ce résultat est valable pour une valeur suffisamment élevée de ce rapport, on peut alors définir un coefficient de diffusion axiale D tel que :

$$D = D_M + D_T \quad (2)$$

et qui tient compte de toute la dispersion longitudinale.

Avant d'être en mesure d'intégrer l'équation (1), il faut se donner une expression mathématique de la vitesse d'adsorption $\frac{\delta q}{\delta t}$. Cette expression va dépendre du mécanisme selon lequel l'adsorption est supposée se faire et du modèle que nous aurons choisi pour la décrire le plus fidèlement possible. On admet généralement que l'adsorption d'un soluté dilué dans un gaz inerte se fait en trois étapes principales qui sont :

- a) le transfert du soluté de la masse fluide à la surface externe des particules par diffusion à travers un film entourant la particule ;
- b) le transfert du soluté dans l'adsorbant par diffusion à l'intérieur des pores ; cette diffusion peut se faire en phase gazeuse dans le volume des pores et en phase adsorbée à la surface des pores ;
- c) l'adsorption physique ou chimique du soluté sur la surface interne des pores.

Il apparaît ainsi que 3 mécanismes agissant en série peuvent intervenir dans la cinétique d'adsorption. L'importance relative de ces 3 étapes dépend du système soluté-adsorbant étudié et aussi des conditions opératoires. Pour une adsorption purement physique, c'est-à-dire une adsorption où les forces d'attraction entre l'adsorbant et les molécules de soluté sont faibles, la troisième étape est extrêmement rapide et n'a pratiquement aucune influence sur la vitesse globale de l'adsorption. De nombreuses solutions à l'équation (1) ont été proposées dans la littérature, chacune de ces solutions différant par le choix des mécanismes contrôlant la vitesse et par les hypothèses simplificatrices admises. Nous nous proposons maintenant de faire un rapide historique de la question et de rendre compte des principales solutions trouvées dans la littérature.

IV. BIBLIOGRAPHIE

1. - PREMIERES INTERPRETATIONS

Les premiers essais pour décrire mathématiquement l'adsorption sur colonne datent de 1940, année où Wilson (III) démontrait par le calcul l'existence d'un front d'adsorption se déplaçant progressivement dans la colonne, conformément à ce que les expériences avaient révélé. Puis en 1943 De Vault précisait et complétait l'étude faite par Wilson et il montrait (IV) que la déformation d'un front d'adsorption dans une colonne est directement liée à la forme de l'isotherme d'adsorption du soluté. Cette étude étant fondamentale pour la compréhension qualitative du phénomène d'adsorption en lit fixe, nous allons rapidement l'exposer.

Reprenons l'équation différentielle de bilan sans diffusion axiale :

$$u \frac{\delta C}{\delta Z} + \frac{\delta C}{\delta t} + \frac{\rho_s}{\epsilon} \frac{\delta q}{\delta t} = 0 \quad (1')$$

Considérons le cas limite où l'on peut négliger les phénomènes qui tendent à disperser le front ; pour cela admettons que le coefficient D est nul et que q est en équilibre avec C en tout point du lit. Cette hypothèse est généralement admise en chromatographie :

$$q = f(C) \rightarrow \frac{\delta q}{\delta t} = f'(C) \frac{\delta C}{\delta t}$$

(1') devient :

$$u \frac{\delta C}{\delta Z} + \left(1 + f'(C) \frac{\rho_s}{\epsilon} \right) \frac{\delta C}{\delta t} = 0$$

C étant une fonction des variables indépendantes Z et t, nous pouvons remplacer dans cette équation $\left(\frac{\delta C}{\delta Z} \right)_t$ par $-\left(\frac{\delta C}{\delta t} \right)_Z \left(\frac{\delta t}{\delta Z} \right)_C$; d'où :

$$\left(\frac{\delta Z}{\delta t} \right)_C = \frac{u}{1 + \frac{\rho_s}{\epsilon} f'(C)} \quad (3)$$

Cette équation représentant l'équation différentielle d'une droite, la solution générale est donc représentée par une famille de droites des variables Z et t dans des phases C = cste et dont la pente est donnée par l'expression :

$$\frac{u}{1 + \frac{\rho_s}{\epsilon} f'(C)}$$

Considérons une distribution initiale de la concentration $C = g(Z)$ dans le lit pour $t = 0$ ou, en prenant la fonction inverse, $Z = h(C)$ pour $t = 0$. L'intégration de (3) nous donne :

$$Z = \frac{u}{1 + \frac{\rho_s}{\varepsilon} f'(C)} t + h(C) \quad (4)$$

les droites qui engendrent la surface s'appuient donc sur la courbe $Z = h(C)$. Pour une isotherme tournant sa concavité vers l'axe des $q > 0$ dite "isotherme défavorable", la pente des droites diminue lorsque $C \nearrow$ puisque $f'(C) \searrow$ lorsque $C \nearrow$. Dans ce cas, les fortes concentrations se déplaçant moins vite que les faibles concentrations, on constate que le front s'allonge de plus en plus au cours de sa progression dans la colonne : il y a auto-diffusion du front (voir fig. IV.2.).

Au contraire si l'isotherme tourne sa concavité vers l'axe des $C > 0$, elle est dite "isotherme favorable" et la pente des droites augmente lorsque $C \nearrow$ puisque $f'(C) \searrow$ lorsque $C \nearrow$. Dans ce cas, les fortes concentrations se déplaçant plus vite que les faibles concentrations, on constate que le front se ramasse au fur et à mesure qu'il progresse dans la colonne : il y a auto-rétrécissement du front (fig. IV-1.).

Pour les valeurs importantes de t , C devient une fonction multiforme de Z ; ce qui représente une impossibilité. La seule solution possible physiquement correspond à une discontinuité pour une valeur Z_D de Z telle que le bilan de conservation de la matière soit respecté.

2. - CINETIQUE D'ADSORPTION

Après ces interprétations simplifiées très intéressantes car elles ont permis de comprendre qualitativement le comportement des lits fixes, on a cherché à expliquer de façon beaucoup plus rigoureuse le mécanisme de l'adsorption dynamique et pour cela à spéculer sur la cinétique d'adsorption afin de la chiffrer pour en tenir compte dans les équations.

Nous allons rapidement donner les expressions générales de vitesse correspondant aux mécanismes principaux de l'adsorption.

a) Diffusion externe dans la phase fluide

On admet généralement que toute la diffusion se fait dans un film fluide entourant la particule et que l'épaisseur de ce film est faible par rapport au diamètre des particules. Cette dernière hypothèse permet de considérer une diffusion dans un film plat et de la décrire par l'expression simplifiée :

$$\frac{dq}{dt} = k_g a' (C - C_i) \quad (5)$$

dans laquelle a' est l'aire interfaciale entre les particules de solide et le fluide en cm^2/g ; C et C_i les concentrations du soluté respectivement dans la phase gazeuse et à la surface des particules et $k_g = \frac{D_M}{l}$ est un coefficient de transfert qui s'exprime en cm/s et qui, physiquement représente le rapport entre la diffusivité moléculaire D_M du soluté dans le fluide et l'épaisseur du film l .

Si, seule la diffusion externe limite la vitesse d'adsorption $C_i = C^*$ (concentration en équilibre avec q) et la relation (5) devient :

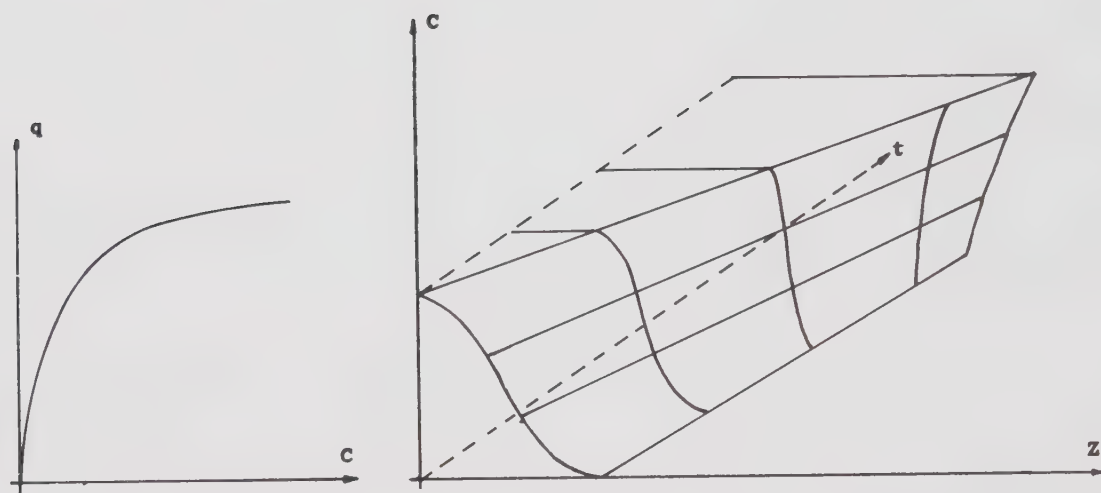


Fig.IV,1. ISOTHERME FAVORABLE .DEFORMATION DU FRONT D'ADSORPTION CORRESPONDANT .

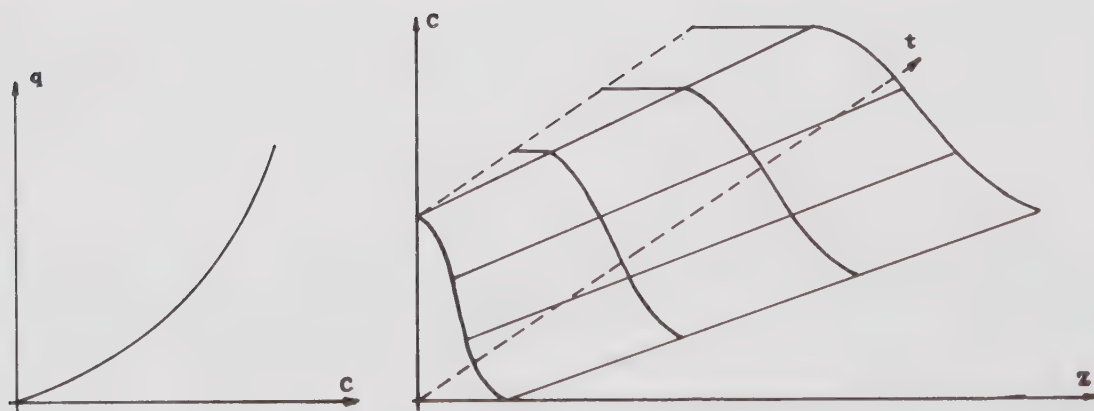


Fig.IV,2. ISOTHERME DEFAVORABLE .DEFORMATION DU FRONT D'ADSORPTION CORRESPONDANT.

$$\frac{dq}{dt} = k_g a' (C - C^*) \quad (6)$$

Le coefficient k_g est fonction des propriétés physico-chimiques du fluide ainsi que de l'état hydrodynamique du fluide. De nombreuses corrélations applicables aux lits fixes et qui permettent de prévoir k_g avec une bonne approximation sont présentées dans la littérature. On a l'habitude de formuler ces corrélations par l'intermédiaire du facteur adimensionnel de transfert j_d introduit par Chilton et Colburn (V) et qui avec nos notations est défini par la relation simple :

$$j_d = \frac{k_g}{u \epsilon} \left(\frac{\mu}{\rho D_M} \right)^{2/3} \quad (7)$$

D'après la corrélation de Wilke et Hougen (VI) qui est l'une des plus largement utilisée :

$$j_d = 0,989 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{-0,41} \quad \text{pour} \quad \frac{d_p G}{\mu} < 350$$

$$j_d = 1,82 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{-0,51} \quad \text{pour} \quad \frac{d_p G}{\mu} > 350 \quad (8)$$

b) Diffusion interne dans la phase solide

On admet généralement que la diffusion du soluté dans le solide procède de deux mécanismes diffusionnels différents, à savoir, d'une part une diffusion en phase adsorbée le long de la surface des pores et d'autre part, une diffusion en phase gazeuse à l'intérieur du volume des pores. Ces deux mécanismes agissant en parallèle, seul le plus rapide limitera la vitesse globale.

- Diffusion sur la surface des pores

Si on suppose que les particules sont sphériques et que la diffusion se fait selon la loi de Fick, l'équation de vitesse est donnée par la relation :

$$\frac{\delta q_r}{\delta t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta q_r}{\delta r} \right) = D_s \left(\frac{\delta^2 q_r}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta q_r}{\delta r} \right) \quad (9)$$

où D_s est le coefficient de diffusion pour la particule et q_r est la concentration du soluté dans la phase solide à une distance r du centre de la particule.

On a cherché à remplacer cette équation de vitesse par une expression plus simple et, en particulier à l'approcher par une relation à potentiel de vitesse linéaire par analogie avec la diffusion externe.

$$\frac{dq}{dt} = k_s a' \rho_s (q_i - q) \quad (10)$$

où k_s est le coefficient de transfert dans la phase solide exprimé en cm/s et q_i et q sont respectivement la concentration du soluté dans le solide à la surface des particules et la concentration moyenne dans la sphère.

C'est Glueckauf qui a introduit cette approximation et il a montré (VII) que le coefficient de transfert pour la phase solide k_s est lié au coefficient de diffusion D_p et au diamètre moyen des particules d_p par la relation :

$$k_s a' \rho_s = \frac{60 D_p}{d_p^2} \quad (11)$$

- Diffusion dans le volume des pores

La vitesse de diffusion dans une sphère dont les pores sont accessibles au fluide et où la diffusion peut être caractérisée par un coefficient de diffusion D_p est donnée d'après la loi de Fick par la relation :

$$\frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) = D_p \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) = \epsilon' \frac{\partial C_s}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial q'_s}{\partial t}$$

dans laquelle C_s et q'_s sont respectivement la concentration du soluté dans la sphère en phase gazeuse et en phase adsorbée à une distance r du centre de la particule, et ϵ' la fraction de vide interne du solide.

Généralement on peut négliger la rétention en soluté de la phase gazeuse en regard de celle de la phase adsorbée ; il s'ensuit que :

$$q_s = q'_s + \frac{\epsilon'}{\rho_s} C_s \approx q'_s$$

avec cette approximation la relation devient :

$$D_p \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) = \rho_s \frac{\partial q_s}{\partial t} \quad (12)$$

c) Vitesse de changement de phase - Cinétique chimique

Pour une isotherme de type Langmuir d'équation générale :

$$q^* = \frac{aC}{1 + bC} \quad (13)$$

l'équation de vitesse est de la forme :

$$\frac{dq}{dt} = k_{cin} \left[C \left(q_{\infty} - q \right) - \frac{1}{b} q \right] \quad (14)$$

où q_{∞} est la valeur limite vers laquelle tend q^* lorsque C augmente.

Si on caractérise l'isotherme de Langmuir par le coefficient de distribution r' tel que :

$$r' = \frac{q/q_o (1 - C/C_o)}{C/C_o (1 - q/q_o)} \quad (15)$$

l'expression de la vitesse se met sous la forme :

$$\frac{dq}{dt} = k_{cin} \left[C (q_o - q) - \frac{1}{r'} q (C_o - C) \right] \quad (16)$$

3. - PRINCIPALES SOLUTIONS

Les solutions apportées au problème du lit fixe sont nombreuses, mais aucune n'est vraiment satisfaisante car les difficultés mathématiques rencontrées imposent qu'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices soient faites.

Malheureusement, ces hypothèses se trouvent rarement vérifiées toutes à la fois, ce qui limite d'autant le domaine d'application de chacune de ces solutions.

De manière à clarifier l'exposé, nous classerons les solutions de la littérature en deux catégories distinctes selon qu'elles se rapportent à un soluté présentant une isotherme linéaire ou une isotherme non linéaire.

a) Isotherme linéaire

Chronologiquement l'une des premières solutions est celle de Hougen et Marshall qui en 1947 (VIII) interprétant la cinétique d'adsorption par un coefficient global de transfert par rapport à la phase gazeuse, transposent à l'adsorption en lit fixe la solution obtenue par Anzeilius, Furnas et Schumann dans le cas du transfert de chaleur dans un lit de particules. Hougen et Marshall négligent le flux de diffusion axiale et la quantité accumulée dans la phase gazeuse $\frac{\delta C}{\delta t}$. L'équation différentielle de bilan se réduit à :

$$-u \frac{\epsilon}{\rho_s} \frac{\delta C}{\delta Z} = \frac{\delta q}{\delta t} = K_G a' (C - C^*)$$

Cette équation intégrée avec les conditions initiales :

$$\begin{array}{lll} C = C_o & \text{pour} & Z = 0 \quad t > 0 \\ q = 0 & \text{pour} & Z > 0 \quad t = 0 \end{array}$$

donne la solution :

$$\frac{C}{C_o} = 1 - e^{-Bt} \int_0^{AZ} e^{-AZ} I_o \left(2i \sqrt{Bt AZ} \right) dAZ \quad (17)$$

exprimée en fonction de deux paramètres sans dimension, un paramètre de position AZ où :

$$A = \frac{K_G a' \rho_s}{u \varepsilon}$$

et un paramètre de temps Bt où :

$$B = \frac{1}{m} K_G a' \quad (\text{m étant la pente de l'isotherme})$$

et dans laquelle I_0 est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro. Les auteurs ont représenté graphiquement C/C_0 en fonction de Bt avec AZ comme paramètre.

En 1952, Rosen (IX) apporte une solution très générale au problème de l'adsorption en lit fixe avec isotherme linéaire. Il suppose que la vitesse est contrôlée par les deux mécanismes diffusionnels les plus fréquemment rencontrés, à savoir la diffusion du soluté dans un film fluide entourant la particule et la diffusion du soluté dans le solide, en phase adsorbée le long de la surface des pores. Il suppose en outre qu'il y a équilibre à la surface des particules

$$q_i = m C_i$$

Dans ces conditions, la vitesse d'adsorption $\frac{\delta q}{\delta t}$ est donnée par la résolution des deux équations :

$$\frac{\delta q}{\delta t} = k_g a' (C - C_i) = k_g a' (C - q_i/m)$$

$$\frac{\delta q_s}{\delta t} = D_s/r^2 \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta q_s}{\delta r} \right)$$

avec :

$$q_i(Z, t) = q_s(R, Z, t)$$

et

$$q(Z, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R q_s r^2 dr$$

En résolvant ces équations associées à l'équation de bilan et aux conditions initiales et limites habituelles, Rosen a donné la solution de son problème sous forme d'une intégrale indéfinie dépendant de 3 paramètres sans dimension ; un paramètre proportionnel à la résistance du film fluide ν , un second paramètre proportionnel à la longueur du lit γx et un troisième proportionnel au temps $\sigma \theta$.

$$C/C_0 = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-\gamma x H_1(\lambda, \nu)} \sin \left[\sigma \theta \lambda^2 - \gamma x H_2(\lambda, \nu) \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (18)$$

avec :

$$H_1(\lambda, \nu) = \frac{H_{D1} + \nu(H_{D1}^2 + H_{D2}^2)}{(1 + \nu H_{D1})^2 + (\nu H_{D2})^2} \quad \text{et} \quad H_2(\lambda, \nu) = \frac{H_{D2}}{(1 + \nu H_{D1})^2 + (\nu H_{D2})^2}$$

dans lesquelles :

$$H_{D1}(\lambda) = \frac{\lambda(\sinh 2\lambda + \sin 2\lambda)}{(\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda) - 1} \quad \text{et} \quad H_{D2}(\lambda) = \frac{\lambda(\sinh 2\lambda - \sin 2\lambda)}{(\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda)}$$

Rosen a donné des solutions numériques de son équation pour différentes valeurs des paramètres sans dimension et les résultats sont rassemblés soit sous forme de tableaux, soit sous forme de graphiques. Rosen a également présenté des solutions simplifiées à son problème s'appliquant à deux cas limites : lorsque γx est grand d'une part (colonne infinie) et lorsque ν est très faible d'autre part. (pas de résistance au transfert dans le film fluide).

Ce sont Lapidus et Amundson (X) qui les premiers en 1952 ont introduit le flux de diffusion axiale dans leurs équations. Malheureusement, les solutions deviennent rapidement très compliquées et difficilement utilisables si on fait la moindre supposition sur le mécanisme de l'adsorption.

Par contre, dans le cas où la vitesse d'adsorption est supposée infinie et l'isotherme linéaire la solution de Lapidus est relativement simple et de la forme :

$$C/C_0 = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\nu u}{4\gamma\epsilon D}} - Z \sqrt{\frac{\gamma\epsilon u}{4\nu D}} \right) + e^{\frac{uZ}{D}} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{\nu u}{4\gamma\epsilon D}} + Z \sqrt{\frac{\gamma\epsilon u}{4\nu D}} \right) \right] \quad (19)$$

Cette équation nous fait apparaître C/C_0 comme une fonction des deux variables u/D et $\nu/\gamma\epsilon$ où :

$$\nu = u\tau\epsilon$$

et

$$\gamma = 1 + \frac{\rho_s m}{\epsilon}$$

Une telle équation permet d'atteindre le coefficient de diffusion longitudinale D pourvu que l'on puisse supposer que l'équilibre est réalisé en tout point du lit.

b) Isothermes non linéaires

Nous avons vu que d'après De Vault on peut classer les isothermes non linéaires en isothermes favorables ou isothermes défavorables suivant que la dérivée seconde $\frac{d^2 q}{dC^2}$ est négative ou bien positive.

Si, d'autre part nous supposons que toute isotherme peut être représentée avec une bonne approximation par l'équation générale :

$$q^* = \frac{aC}{1 + bC}$$

le coefficient de distribution r' suffit à caractériser les conditions d'équilibre de toute opération d'adsorption.

En effet,

$$r' = \frac{q^* / q_0 (1 - C/C_0)}{C/C_0 (1 - q^*/q_0)} = 1 + b C_0$$

où C_0 est la concentration maximum du soluté pour l'adsorption envisagée.

Dans ces conditions une isotherme favorable est caractérisée par un coefficient r' supérieur à 1, alors qu'une isotherme défavorable correspond à un coefficient de distribution inférieur à l'unité ($r' = 1$ est la représentation d'une isotherme linéaire). La solution générale de l'équation de bilan (1') associée à une isotherme de r' constant et à une cinétique d'adsorption quelconque soulève des difficultés mathématiques telles que cette solution n'a pas encore été donnée. Par contre, dès 1944 Thomas (XI) apportait la solution du problème lorsque la vitesse d'adsorption est supposée contrôlée par l'échange chimique. La résolution des équations (1') et (16) avec les conditions initiales habituelles conduit au résultat très général :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J(A'Z, B't)}{J(A'Z', B't) + \left(1 - J(r'A'Z, \frac{B't}{r'})\right) \exp\left(A'(r' - 1)Z - \frac{r' - 1}{r'}B't\right)} \quad (20)$$

dans laquelle :

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x e^{-y-x} I_0(2\sqrt{yx}) dx$$

$$A' = k_{cin} C_0 \frac{r'}{r' - 1}$$

$$B' = k_{cin} q_0^* \frac{p_s}{u\epsilon} \frac{1}{r' - 1}$$

Cette solution est très intéressante car comme l'a montré Vermeulen (XII), elle demeure une assez bonne représentation des fronts d'adsorption lorsque ce sont les phénomènes diffusionnels qui limitent la vitesse. D'autre part, elle nous permet d'analyser le changement de comportement des fronts lorsque r' varie. Ainsi l'équation (20) nous montre que si $r' \ll 1$ le front se déforme en s'allongeant de plus en plus au fur et à mesure qu'il progresse dans la colonne, alors que si $r' > 1$, le front d'adsorption tend vers une limite asymptotique stable, d'autant plus rapidement approchée que le coefficient de distribution est plus grand.

Ainsi se trouve partiellement justifiée l'hypothèse introduite en premier par Glueckauf et admise depuis par de nombreux auteurs, à savoir que dans le cas d'une isotherme favorable les phénomènes diffusionnels qui tendent à disperser le front sont finalement équilibrés par le phénomène d'auto-rétrécissement du front dû à la forme de l'isotherme et que, après un cheminement plus ou moins long dans la colonne, le front d'adsorption finit par atteindre une forme limite stable, après quoi il continue sa progression dans la colonne en se déplaçant parallèlement à lui-même. Cette hypothèse amène une simplification considérable puisqu'elle permet alors de traiter le lit fixe comme une opération continue classique en régime stationnaire. En effet, tout se passe du point de vue de la résolution mathématique du problème

comme si on avait affaire à un contre-courant solide-fluide dans une colonne ayant la dimension du front et dans laquelle la concentration en tout point est stationnaire.

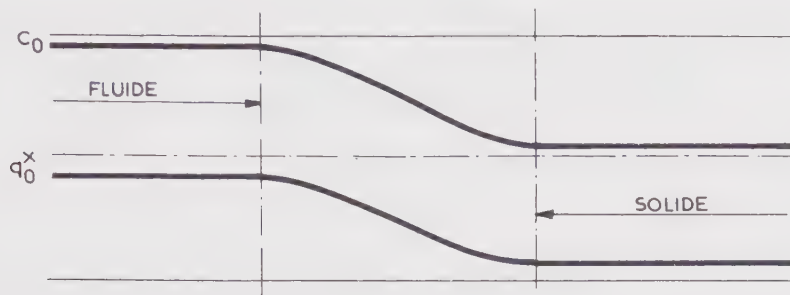


Fig.IV,3. PROFIL PSEUDO-STATIONNAIRE DES CONCENTRATIONS RESULTANT DE L'HYPOTHESE DE L'ONDE CONSTANTE.

La vitesse fictive de circulation du solide est alors celle avec laquelle se propage effectivement le front, quant à la vitesse fictive du fluide elle doit être prise égale à la vitesse réelle du fluide diminuée de la vitesse de propagation du front.

Le cas des isothermes défavorables est d'un intérêt pratique beaucoup plus restreint, mais là encore on peut admettre une simplification, à savoir que les phénomènes cinétiques prennent une part négligeable à la déformation du front d'adsorption et que celle-ci est essentiellement régie par la forme même de l'isotherme qui, comme nous l'avons vu, tend à allonger le front à mesure qu'il s'avance dans la colonne. Cette hypothèse est d'autant meilleure que l'isotherme est plus fortement défavorable et que la cinétique d'adsorption est plus rapide.

- Isothermes favorables - Hypothèse du front stationnaire

Reprenons l'équation de bilan dans laquelle nous négligeons la diffusion axiale.

$$u \frac{\delta c}{\delta Z} + \frac{\delta c}{\delta t} + \frac{P_s}{\epsilon} \frac{\delta q}{\delta t} = 0$$

L'hypothèse de la zone constante nous donne une relation très simple entre les dérivées premières de C par rapport à Z et t .

$$C = f(Z, t) \quad dc = \left(\frac{\delta c}{\delta Z} \right) dz + \left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) dt$$

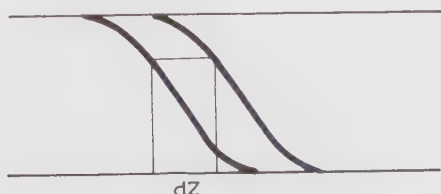


Fig.IV,4.

Ecrivons que $dc = 0$ lorsque $\frac{dZ}{dt} = W =$ vitesse de déplacement du front.

Il vient :

$$\left(\frac{\delta C}{\delta Z}\right)_t = -\frac{1}{W} \left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_Z \quad (21)$$

W nous est donnée par un bilan global de matière :

$$W = \frac{\varepsilon C_o}{\varepsilon C_o + \rho_s q_o^*} \quad (22)$$

En remplaçant dans (1') nous obtenons une équation différentielle de la seule variable t

$$-\frac{q_o^*}{C_o} \frac{\delta C}{\delta t} + \frac{\delta q}{\delta t} = 0 \quad (23)$$

Posons :

$$x = \frac{C}{C_o}$$

$$y = \frac{q}{q_o^*}$$

(23) devient :

$$\frac{\delta x}{\delta t} = \frac{\delta y}{\delta t} \quad (24)$$

Intégrons par rapport au temps :

$$x = y + L(Z)$$

Pour que les conditions aux limites du front soient satisfaites L(Z) doit être nulle, donc l'équation de bilan se réduit à l'égalité très simple :

$$x = y \quad (25)$$

Donc, en tout point du front d'adsorption, la concentration globale réduite $\frac{C}{C_o}$ dans la phase fluide est égale à la concentration moyenne réduite dans les particules $\frac{q}{q_o^*}$. Plusieurs solutions différant par les mécanismes contrôlant la vitesse de transfert ont été proposées dans la littérature.

- Diffusion externe

Pour une isotherme irréversible, telle que le coefficient de distribution :

$$r' = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \longrightarrow +\infty$$

l'équation de transfert s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} = k_g a' \frac{C_o}{q_o^*} x \quad (26)$$

En résolvant le système des équations (25) et (26) puis en intégrant pour une longueur de colonne Z_o et en évaluant la constante d'intégration par l'intégrale de bilan global.

$$\int_{t_o = \frac{Z_o}{u}}^{t(x=1)} C_o (1-x) Q dt = SZ_o \rho_s q_o^* \quad (27)$$

on obtient la solution donnée par Drew, Spooner et Douglas (XIII) :

$$1 + \log x = k_g a' \frac{C_o}{q_o^*} \left(t - \frac{Z_o}{u} - \frac{SZ_o \rho_s q_o^*}{Q C_o} \right) \quad (28)$$

$\frac{Z_o}{u}$ représente le temps nécessaire au front de solvant inerte non adsorbé pour traverser la longueur de colonne Z_o . Nous désignerons ce temps par t_o .

$\frac{SZ_o \rho_s q_o^*}{Q C_o}$ représente le temps nécessaire à l'envoi dans la colonne d'une quantité de soluté correspondant à la capacité de l'adsorbant. Nous désignerons ce temps par t_{st} (stoechiométrique).

La somme de ces deux temps ($t_o + t_{st}$) représente le temps que mettrait le front de concentration à traverser la longueur de colonne Z_o si, n'étant pas soumis aux phénomènes qui le dispersent, il demeurerait sous forme d'une discontinuité dans son passage à travers la colonne. Nous désignerons ce temps par t_e .

$$t_e = t_o + t_{st}$$

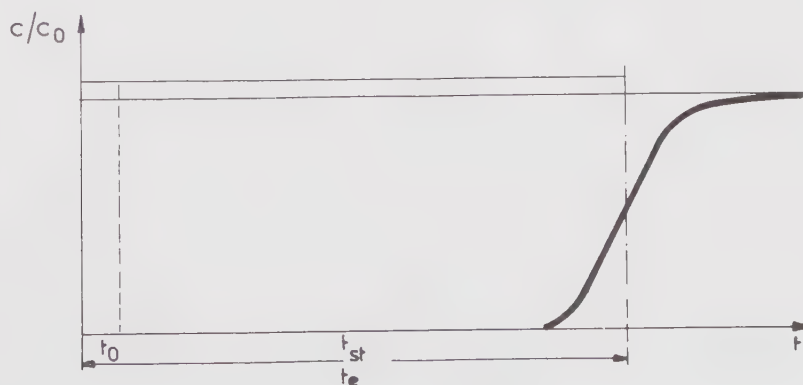


Fig.IV,5.

Il est aisé de démontrer que les aires comprises respectivement, d'une part, entre le front, la droite $t = t_e$ et l'axe des t et, d'autre part, entre le front et les droites $t = t_e$ et $C/C_o = 1$ sont égales. (voir figure IV.5.).

Avec ces notations, le résultat donné en (28) devient :

$$1 + \text{Log } x = k_g a' \frac{C_o}{q_o^*} (t - t_e) \quad (29)$$

Pour une isotherme favorable de type Langmuir telle que $1 < r$ l'équation de transfert s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} = k_g a' \frac{C_o}{q_o^*} (x - x_i) \quad (30)$$

$$x_i = \frac{C_i}{C_o}$$

q étant en équilibre avec C_i puisque la seule résistance au transfert est dans la phase fluide, la relation d'équilibre s'écrit :

$$\frac{y(1 - x_i)}{x_i(1 - y)} = r' \quad (31)$$

En éliminant dy/dt , y et x_i entre les équations (24), (25), (30) et (31), puis en intégrant entre deux valeurs du temps t_1 et t_2 on obtient la solution donnée par Michaels (XIV).

$$\frac{r'}{r' - 1} \text{Log} \frac{C_2(1 - C_1)}{C_1(1 - C_2)} + \text{Log} \frac{1 - C_2}{1 - C_1} = k_g a' \frac{C_o}{q_o^*} (t_2 - t_1) \quad (32)$$

- Diffusion en phase adsorbée dans le solide.

Pour une isotherme irréversible, la résolution exacte de l'équation de transfert (9), associée à l'équation de bilan (25) est bien connue et la solution a été présentée en particulier par Boyd (XV).

$$x = \frac{C}{C_o} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \left[\frac{\pi^2 D_s}{R^2} (t - t_e) + 0,65 \right]} \quad (33)$$

ou en introduisant le coefficient de transfert dans la phase solide :

$$x = \frac{C}{C_o} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \left[\frac{\pi^2}{15} k_s a' \rho_s (t - t_e) + 0,65 \right]} \quad (34)$$

Si l'on écrit l'équation de transfert sous la forme linéaire approchée :

$$\frac{dy}{dt} = k_s a' \rho_s (1 - y)$$

on obtient le résultat proposé par Glueckauf et Coates (XVI)

$$1 + \text{Log} (1 - C) = - k_s a' \rho_s (t - t_e) \quad (35)$$

Et pour une isotherme favorable dont le coefficient de distribution r' est constant, la solution de Glueckauf et Coates devient :

$$\frac{1}{r' - 1} \text{Log} \frac{C_2 (1 - C_1)}{C_1 (1 - C_2)} + \text{Log} \frac{1 - C_1}{1 - C_2} = k_s a' \rho_s (t_2 - t_1) \quad (36)$$

L'accord médiocre entre les fronts calculés par la solution (34) et la solution simplifiée (35) dans le cas d'une isotherme irréversible a conduit Vermeulen (XVII) à introduire une équation de vitesse à potentiel quadratique permettant le calcul des fronts avec une meilleure approximation.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\pi^2}{15} k_s a' \rho_s \frac{q_i^2 - q^2}{2q} \quad (37)$$

Pour une isotherme irréversible avec front stationnaire, la combinaison de cette équation et de l'équation de bilan (25) nous donne :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\pi^2}{15} k_s a' \rho_s \frac{1 - x^2}{2x}$$

En intégrant, on obtient le résultat :

$$\frac{C}{C_o} = x = \left[1 - e^{-\frac{\pi^2}{15} k_s a' \rho_s (t - t_e) - 0,615} \right]^{1/2} \quad (38)$$

- Diffusion dans les pores du solide

La diffusion dans les pores s'écrit comme nous l'avons vu :

$$\frac{D_p}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta C_s}{\delta r} \right) = \rho_s \frac{\delta q_s}{\delta t} \quad (12)$$

L'intégration de cette équation dans le cas d'une isotherme irréversible et, pour un front stationnaire a été donnée par Vermeulen (XVIII) :

$$x = C/C_o = 0,557 \left[k_p (t - t_e) + 1,15 \right] - 0,0774 \left[k_p (t - t_e) + 1,15 \right]^2 \quad (39)$$

dans laquelle $k_p = \frac{60 D_p C_o}{\rho_s q_\infty d_p^2}$ exprimé en s^{-1} .

Vermeulen a développé dernièrement une méthode numérique d'intégration de l'équation (12) pour une isotherme favorable de $r' > 1$. Il a également appliqué cette méthode pour la diffusion de surface en phase adsorbée et intégré numériquement l'équation (9). Les résultats sont rassemblés sous forme de graphiques.

- Cinétique chimique

Sous forme adimensionnelle l'équation de vitesse devient :

$$\frac{dy}{dt} = k_{cin} C_o \left[x (1 - y) - \frac{1}{r'} y (1 - x) \right]$$

Pour une isotherme favorable avec front stationnaire, cette équation s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k_{cin} C_o \left(1 - \frac{1}{r'} \right) x (1 - x)$$

L'intégration de cette équation avec l'évaluation de la constante par un bilan global conduit au résultat :

$$\frac{r'}{r' - 1} \text{Log} \frac{x}{1 - x} = k_{cin} C_o (t - t_e) \quad (40)$$

On peut constater que cette équation est la limite asymptotique de la solution générale de Thomas lorsque r' est supérieur à 1.

- Isotherme défavorable - Cinétique négligeable

Reprenons l'équation (4) établie par la théorie de De Vault :

$$1 + \frac{p_s}{\epsilon} f'(C) = \frac{ut}{Z}$$

En prenant pour équation de l'isotherme :

$$\frac{q/q_o^* (1 - C/C_o)}{C/C_o (1 - q/q_o^*)} = r'$$

soit :

$$f(C) = q^* = q_o^* \frac{r' C}{C_o + C (r' - 1)}$$

En dérivant cette expression puis en remplaçant dans (4) et en résolvant par rapport à C/C_o , on établit le résultat de Walter :

$$x = C/C_o = \frac{\left[\frac{p_s}{\epsilon} \frac{r' q_o^* Z}{(ut - Z) C_o} \right]^{1/2} - 1}{r' - 1} \quad (41)$$

ou avec les notations introduites plus haut :

$$x = C/C_o = \frac{\left(\frac{r' t_{st}}{t - t_o} \right)^{1/2} - 1}{r' - 1} \quad (42)$$

Afin d'effectuer un classement logique de toutes les solutions du lit fixe et pour pouvoir aisément déterminer le domaine d'application de chacune, nous avons présenté un tableau (tableau I) permettant de préciser les hypothèses qui sont faites pour chacune d'elles.

V. ETUDE THEORIQUE

1. - INTRODUCTION

Nous avons voulu développer une solution théorique d'une application assez vaste, valable pour une isotherme quelconque et tenant compte des principaux mécanismes agissant sur la cinétique d'adsorption. Nous avons cependant limité notre étude au cas d'une isotherme favorable, cas le plus fréquent et le seul intéressant en adsorption dynamique ; ce qui ne diminue que peu la généralité du résultat. La solution que nous proposons tient compte du flux de diffusion axiale et suppose que la vitesse de transfert peut être régie par les deux mécanismes diffusionnels. Dans le cas général d'une isotherme quelconque, la mise en équation du problème conduit à un système différentiel non linéaire qui ne peut être résolu que par l'intermédiaire d'une machine. De manière à linéariser les équations différentielles, nous avons supposé que la courbe d'équilibre peut être représentée avec une bonne approximation par deux segments de droite. Il apparaît en outre que, pour les tamis moléculaires par exemple, cette représentation est tout aussi proche de l'isotherme expérimentale que la représentation de Langmuir. Cependant, pour s'assurer de la validité d'une telle représentation et vérifier en particulier que le point anguleux de notre isotherme n'entraîne aucune déformation importante du front d'adsorption, nous avons comparé cette solution à la solution résultant de l'intégration numérique du système d'équations différentielles non linéaires obtenu lorsqu'on se donne une isotherme de type Langmuir assez proche de l'isotherme expérimentale et des deux segments de droite.

D'autre part, nous avons cherché à présenter une solution capable d'interpréter les fronts de désorption par élution sur les tamis moléculaires. Nous avons été amenés à faire une hypothèse qui, comme nous le verrons, s'est trouvée largement justifiée par les résultats des expériences. Cette hypothèse admet que la déformation du front de désorption dans son cheminement à travers la colonne est essentiellement due à la forme même de l'isotherme et que les résistances au transfert ne prennent qu'une part négligeable à l'allongement du front.

2. - FRONT D'ADSORPTION - SOLUTION PROPOSEE

a) Isotherme constituée par deux segments de droite

L'équation de bilan différentiel avec flux de diffusion s'écrit :

$$- D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + u \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_s}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

Nous avons vu que l'hypothèse du front stationnaire se traduisait par la relation entre les dérivées partielles premières :

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = - \frac{1}{w} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (21)$$

Dérivons une second fois par rapport à Z :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta Z} \left(\frac{\delta C}{\delta Z} \right) &= \frac{\delta}{\delta Z} \left(- \frac{1}{w} \frac{\delta C}{\delta t} \right) \\ - \frac{1}{w} \frac{\delta}{\delta Z} \left(\frac{\delta C}{\delta t} \right) &= - \frac{1}{w} \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{\delta C}{\delta Z} \right) = - \frac{1}{w} \frac{\delta}{\delta t} \left(- \frac{1}{w} \frac{\delta C}{\delta t} \right) \end{aligned}$$

finalement :

$$\frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} = \frac{1}{w^2} \frac{\delta^2 C}{\delta t^2} \quad (43)$$

La vitesse de déplacement du front w est déterminée par un bilan global de matière :

$$w = u \frac{\epsilon C_o}{\epsilon C_o + \rho_s q_o^*} \quad (22)$$

(I) devient :

$$- \frac{D}{w^2} \frac{\epsilon C_o}{\rho_s q_o^*} \frac{\delta^2 C}{\delta t^2} - \frac{\delta C}{\delta t} + \frac{C_o}{q_o^*} \frac{\delta q}{\delta t} = 0 \quad (44)$$

Posons :

$$x = C/C_o, \quad y = q/q_o^* \quad \text{et} \quad \theta = \frac{w^2}{D} \frac{\rho_s q_o^* t}{\epsilon C_o}$$

Mettons (44) sous forme adimensionnelle :

$$- \frac{\delta^2 x}{\delta \theta^2} - \frac{\delta x}{\delta \theta} + \frac{\delta y}{\delta \theta} = 0 \quad (45)$$

En intégrant par rapport à θ :

$$- \frac{\delta x}{\delta \theta} - x + y = L(Z) \quad (46)$$

Les conditions aux limites imposent que $L(Z)$ soit nulle donc :

$$- \frac{\delta x}{\delta \theta} - x + y = 0$$

- Cinétique d'adsorption

Si on suppose que le transfert est réglé par les deux mécanismes diffusionnels et que la diffusion dans chacune des phases se fait sous l'action d'un potentiel linéaire, l'équation de vitesse d'adsorption s'écrit :

$$\frac{\delta q}{\delta t} = k_g a' (C - C_i) = k_s a' \rho_s (q_i - q)$$

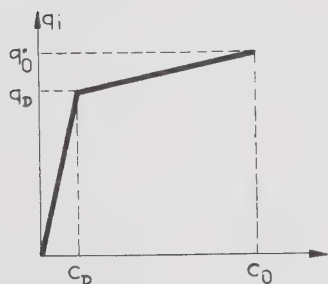
Posons :

$$\begin{cases} K_G = k_g a' \frac{D}{w^2} \frac{\varepsilon}{\rho_s} \left(\frac{C_o}{q_o^*} \right)^2 \\ K_S = k_s a' \frac{D}{w^2} \varepsilon \frac{C_o}{q_o^*} \end{cases}$$

Les équations de transfert deviennent :

$$\frac{\delta y}{\delta \theta} = K_G (x - x_i) = K_S (y_i - y) \quad (47) \quad (48)$$

- Isotherme d'adsorption



$$\begin{cases} q_i = \frac{q_D}{C_D} C_i ; 0 \leq C_i \leq C_D \\ q_i = q_D + \frac{q_o^* - q_D}{C_o - C_D} (C_i - C_D) ; C_D \leq C_i \leq C_o \end{cases}$$

Fig.V,1.

Sous forme adimensionnelle les équations de l'isotherme deviennent :

$$y_i = \frac{y_D}{x_D} x_i ; 0 \leq x_i \leq x_D \quad (49)$$

$$y_i = y_D + \frac{1 - y_D}{1 - x_D} (x_i - x_D) ; x_D \leq x_i \leq 1 \quad (50)$$

- Première partie de l'isotherme

Eliminons x_i et y_i entre les équations (47), (48) et (49). Il vient :

$$\frac{\delta y}{\delta \theta} = \frac{x}{\frac{1}{K_G} + \frac{x_D}{y_D} \frac{1}{K_S}} - \frac{y}{\frac{1}{K_S} + \frac{y_D}{x_D} \frac{1}{K_G}} \quad (51)$$

Posons :

$$R_G = \frac{1}{K_G} + \frac{x_D}{y_D} \frac{1}{K_s}$$

$$R_s = \frac{1}{K_s} + \frac{y_D}{x_D} \frac{1}{K_G}$$

(51) devient :

$$\frac{\delta y}{\delta \theta} = \frac{x}{R_G} - \frac{y}{R_s} \quad (52)$$

Cette équation différentielle et l'équation (46) constituent un système de deux équations différentielles linéaires du 1^{er} ordre que l'on sait résoudre :

$$\begin{cases} \frac{\delta x}{\delta \theta} = -x + y \\ \frac{\delta y}{\delta \theta} = \frac{x}{R_G} - \frac{y}{R_s} \end{cases} \quad (53)$$

Soient λ_1 , et λ_2 les valeurs propres de la matrice $\begin{vmatrix} -1 & 1 \\ \frac{1}{R_G} & -\frac{1}{R_s} \end{vmatrix}$

Ces valeurs sont les racines de l'équation caractéristique :

$$(-1 - \lambda) \left(-\frac{1}{R_s} - \lambda \right) - \frac{1}{R_G} = 0 \quad (54)$$

ou :

$$\lambda^2 + \left(\frac{1}{R_s} + 1 \right) \lambda + \frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_G} = 0$$

$$\Delta = \left(\frac{1}{R_s} + 1 \right)^2 - 4 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_G} \right)$$

$$\Delta = \left(\frac{1}{R_s} - 1 \right)^2 + 4 \frac{1}{R_G} > 0$$

L'équation caractéristique admet deux racines réelles de signes contraires.

Prenons : $\lambda_1 > 0$; $\lambda_2 < 0$.

La solution générale du système (53) est de la forme :

$$\begin{cases} x = Ae^{\lambda_1 \theta} + Be^{\lambda_2 \theta} \\ y = A(\lambda_1 + 1)e^{\lambda_1 \theta} + B(\lambda_2 + 1)e^{\lambda_2 \theta} \end{cases} \quad (55)$$

$$\theta \rightarrow -\infty, x \rightarrow 0$$

Pour que cette condition limite puisse être réalisée, le coefficient B doit être nul :

$$B = 0$$

Les équations (55) se simplifient :

$$\begin{cases} x = Ae^{\lambda_1 \theta} \\ y = A(\lambda_1 + 1)e^{\lambda_1 \theta} \end{cases} \quad (56)$$

Faisons $\theta = 0$ quand $x_i = x_D$

$$x_i = \frac{x + \frac{K_s}{K_G} y}{1 + \frac{y_D}{x_D} \frac{K_s}{K_G}}$$

$$x_D = \frac{A + \frac{K_s}{K_G} (1 + \lambda_1) A}{1 + \frac{y_D}{x_D} \frac{K_s}{K_G}}$$

d'où :

$$A = \frac{C_D R_s}{\frac{1}{K_s} + \frac{1 + \lambda_1}{K_G}}$$

Le système (56) devient :

$$\begin{cases} x = \frac{C_D R_s}{\frac{1}{K_s} + \frac{1 + \lambda_1}{K_G}} e^{\lambda_1 \theta} \\ y = \frac{C_D (1 + \lambda_1) R_s}{\frac{1}{K_s} + \frac{1 + \lambda_1}{K_G}} e^{\lambda_1 \theta} \end{cases} \quad (57)$$

avec :

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} - \left[\left(1 + \frac{1}{R_s} \right) + \sqrt{\left(1 + \frac{1}{R_s} \right)^2 - 4 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_G} \right)} \right]$$

- Deuxième partie de l'isotherme

L'élimination de x_i et y_i entre les équations (47), (48) et (50) donne :

$$\frac{\delta y}{\delta \theta} = \frac{x}{R'_G} - \frac{y}{R'_s} + \left(\frac{1}{R'_s} - \frac{1}{R'_G} \right) \quad (58)$$

avec :

$$R'_G = \frac{1}{K_G} + \frac{1 - x_D}{1 - y_D} \frac{1}{K_s}$$

$$R'_s = \frac{1}{K_s} + \frac{1 - y_D}{1 - x_D} \frac{1}{K_G}$$

L'équation (58) et l'équation (46) constituent un système de même forme que le système (53)

$$\begin{cases} \frac{\delta(1-x)}{\delta \theta} = -(1-x) + (1-y) \\ \frac{\delta(1-y)}{\delta \theta} = \frac{1-x}{R'_G} - \frac{1-y}{R'_s} \end{cases} \quad (59)$$

La solution générale de ce système est :

$$\begin{cases} 1-x = A'e^{\lambda'_1 \theta} + B'e^{\lambda'_2 \theta} \\ 1-y = A'(1+\lambda'_1)e^{\lambda'_2 \theta} + B'(1+\lambda'_2)e^{\lambda'_2 \theta} \end{cases} \quad (60)$$

où λ'_1 et λ'_2 sont les racines de l'équation caractéristique.

$$\lambda'^2 + \frac{1}{R'_s} + 1 - \lambda' + \frac{1}{R'_s} - \frac{1}{R'_G} = 0 \quad (61)$$

$$\Delta = \left(\frac{1}{R'_s} + 1 \right)^2 - 4 \left(\frac{1}{R'_s} - \frac{1}{R'_G} \right)$$

$$\Delta = \left(\frac{1}{R'_s} - 1 \right)^2 + \frac{4}{R'_G} > 0$$

L'équation (61) admet deux racines réelles négatives ; donc la condition limite

$$x \text{ et } y \rightarrow 1$$

$$\theta \rightarrow +\infty$$

est vérifiée quels que soient A' et B' .

C'est le raccord des deux solutions à $\theta = 0$ qui permet de calculer A' et B' .

$$A' + B' = 1 - \frac{C_D}{\frac{1}{K_s} + \frac{1 + \lambda_1}{K_G}} \frac{R_s}{K_G}$$

$$(1 + \lambda'_1) A' + (1 + \lambda'_2) B' = 1 - \frac{C_D (1 + \lambda_1) R_s}{\frac{1}{K_s} + \frac{1 + \lambda_1}{K_G}}$$

A' et B' peuvent s'exprimer uniquement en fonction des racines λ et λ' .

$$\begin{cases} A' = \frac{\lambda_1 \lambda'_2}{(\lambda'_1 - \lambda_1)(\lambda'_1 - \lambda'_2)} \\ B' = \frac{\lambda_1 \lambda'_1}{(\lambda'_2 - \lambda'_1)(\lambda'_2 - \lambda_1)} \end{cases}$$

Finalement la solution complète s'écrit :

$$\left[\begin{array}{l} \theta < 0 ; x = \frac{\lambda'_1 \lambda'_2}{(\lambda'_1 - \lambda'_1)(\lambda'_1 - \lambda'_2)} e^{\lambda'_1 \theta} \end{array} \right. \quad (62)$$

$$\left[\begin{array}{l} \theta > 0 ; x = 1 - \frac{\lambda_1 \lambda'_2}{(\lambda'_1 - \lambda_1)(\lambda'_1 - \lambda'_2)} e^{\lambda'_1 \theta} - \frac{\lambda_1 \lambda'_1}{(\lambda'_2 - \lambda'_1)(\lambda'_2 - \lambda_1)} e^{\lambda'_2 \theta} \end{array} \right. \quad (63)$$

Cette solution a fait l'objet d'un programme en P.A.F. de manière à être calculée numériquement par la machine C.A.B. 500 de l'I.F.P. Le programme prévoit la lecture des paramètres x_D , y_D , K_G et K_s qui, une fois donnés, déterminent complètement une courbe d'adsorption.

b) Isotherme favorable d'équation quelconque

La solution est donnée par la résolution de l'équation de bilan, associée aux équations de transfert et à l'équation de la courbe d'équilibre.

$$\frac{\delta x}{\delta \theta} + x - y = 0 \quad (46)$$

$$\frac{\delta y}{\delta \theta} = K_G (x - x_i) = K_S (y_i - y) \quad (47), (48)$$

$$y_i = f(x_i); f(0) = 0, f(1) = 1 \quad (64)$$

$$(47) \text{ et } (48) \longrightarrow f(x_i) + \frac{K_G}{K_S} x_i = \frac{K_G}{K_S} x + y$$

Donc :

$$x_i = \psi \left(\frac{K_G}{K_S} x + y \right)$$

Posons :

$$\frac{K_G}{K_S} x + y = s$$

$$x_i = \psi(s) \text{ avec } \psi(0) = 0$$

et :

$$\psi \left(1 + \frac{K_G}{K_S} \right) = 1$$

$$\begin{cases} \frac{\delta x}{\delta \theta} = -x + y \\ \frac{\delta s}{\delta \theta} = \frac{K_G}{K_S} \frac{\delta x}{\delta \theta} + \frac{\delta y}{\delta \theta} = \frac{K_G}{K_S} (y - x) + \frac{\delta y}{\delta \theta} \end{cases}$$

Soit en éliminant :

$$y \text{ et } \frac{\delta y}{\delta \theta}$$

$$\left[\frac{\delta x}{\delta \theta} = - \left(1 + \frac{K_G}{K_S} \right) x + s \right. \quad (65)$$

$$\left. \frac{\delta s}{\delta \theta} = \left[K_G - \frac{K_G}{K_S} \left(1 + \frac{K_G}{K_S} \right) \right] x + \frac{K_G}{K_S} s - K_G \psi(s) \right] \quad (66)$$

Si $f(x_i)$ n'est pas linéaire, il s'ensuit que $\psi(s)$ n'est pas linéaire et l'intégration du système des équations (65) et (66) ne peut se faire analytiquement. Un programme a été réalisé permettant la résolution numérique du système sur CAB 500 dans le cas d'une isotherme de type Langmuir.

Dans ce cas :

$$y_i = f(x_i) = \frac{r' x_i}{1 + (r' - 1) x_i}$$

$$\frac{r' x_i}{1 + (r' - 1) x_i} + \frac{K_G}{K_S} x_i = \frac{K_G}{K_S} x + y = s$$

$$(r' - 1) \frac{K_G}{K_S} x_i^2 + \left(r' + \frac{K_G}{K_S} - (r' - 1) s \right) x_i - s = 0$$

d'où :

$$x_i = \psi(s) = \frac{(r' - 1) s - r' - \frac{K_G}{K_S} + \sqrt{\Delta}}{2 (r' - 1) \frac{K_G}{K_S}}$$

La solution numérique demande la connaissance d'un couple de valeurs des fonctions x et s , correspondant à une même valeur arbitraire de la variable θ , ($\theta = 0$ par exemple) et à partir desquelles toutes les autres valeurs de x et de s sont calculées par approximations successives. Les valeurs de départ choisies seront compatibles si x et s satisfont aux conditions limites, à savoir :

$$x \text{ et } s \rightarrow 0 \quad \text{lorsque} \quad \theta \rightarrow -\infty$$

$$\left. \begin{array}{l} x \rightarrow 1 \\ s \rightarrow 1 + \frac{K_G}{K_S} \end{array} \right\} \quad \text{lorsque} \quad \theta \rightarrow +\infty$$

On vérifie que la seconde condition limite se trouve automatiquement vérifiée. La première condition au contraire n'est vérifiée que si les valeurs de départ, x_0 et s_0 concordent et la solution exacte ne peut être approchée qu'après un certain nombre d'essais sur la machine.

Le programme établi prévoit la lecture de 6 données : x_0 , s_0 , K_G , K_S , r' et le pas d'intégration.

c) Comparaison des deux solutions

Nous avons comparé les fronts d'adsorption calculés, donnés respectivement par les équations (62) et (63) pour une isotherme constituée par deux segments de droite et par la résolution numérique du système (65), (66) pour une isotherme de type Langmuir. Dans les deux cas, l'isotherme a été choisie suffisamment proche de l'isotherme réelle déterminée par ailleurs. Le calcul des deux fronts a été fait avec les mêmes valeurs des paramètres cinétiques, lesquels ont été choisis tels que la courbe calculée soit en bon accord avec un front expérimental.

$$K_G = 0,18, K_S = 0,18, x_D = 0,03, y_D = 0,94$$

θ	-7	-5	-3	-1	1	3	5	7
x	0,1619	0,2171	0,2911	0,3902	0,5201	0,6444	0,7396	0,8097

Isotherme constituée de deux segments de droite

$$x_O = 0,452, s_O = 0,9668, K_G = 0,18, K_S = 0,18, r' = 100$$

θ	-7	-5	-3	-1	1	3	5	7
x	0,1593	0,2160	0,2918	0,3919	0,5167	0,6421	0,7432	0,8178

Isotherme de type Langmuir

Nous avons porté sur la figure (V-2) l'isotherme expérimentale et les deux isothermes retenues pour les calculs précédents, ainsi que les fronts d'adsorption qui leur sont associés.

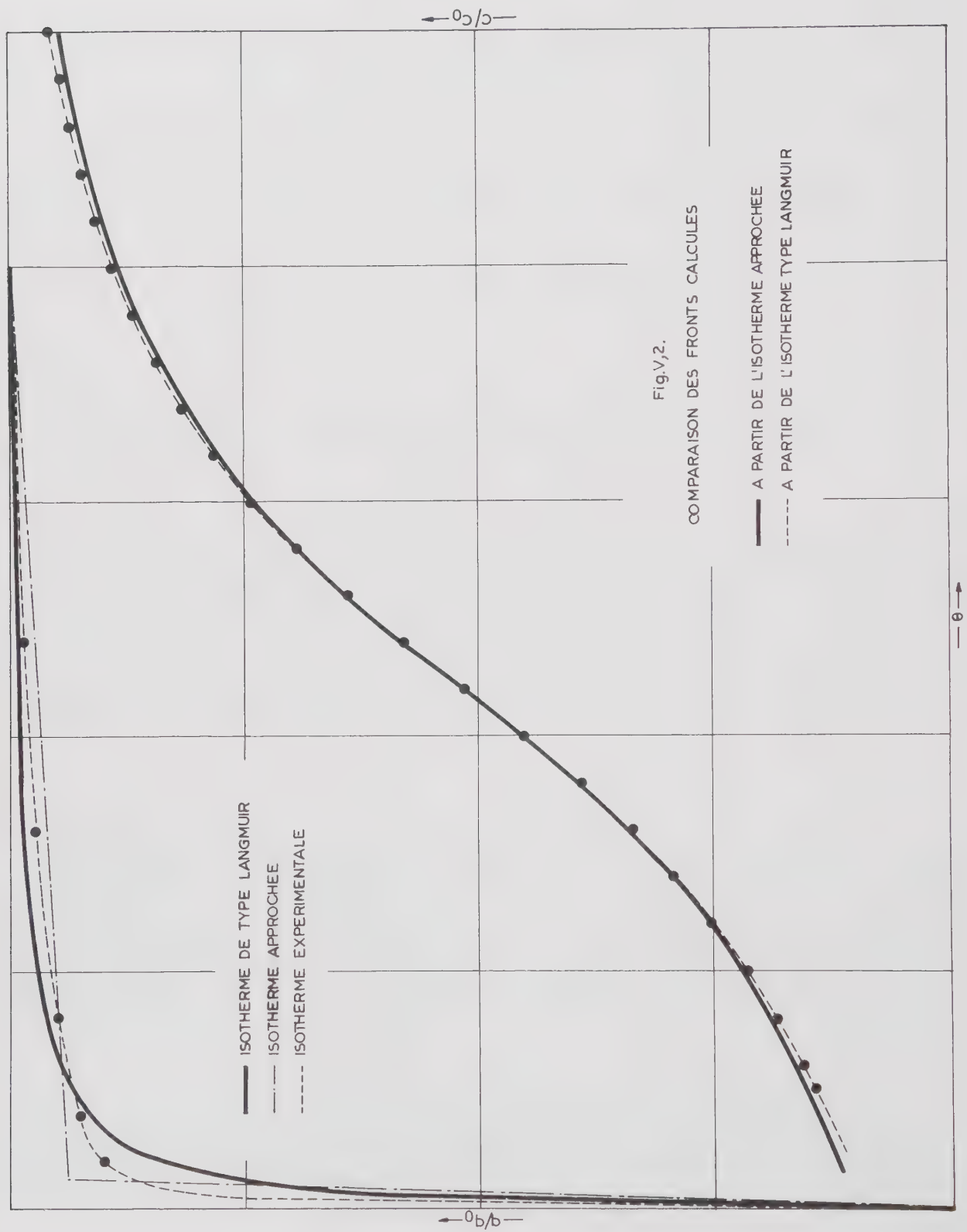
On peut constater que l'accord entre les deux fronts est excellent et que donc le choix d'une isotherme représentée par deux segments de droite se trouve tout à fait justifié. On a vu que cette représentation linéaire permet la résolution analytique du système d'équations (46), (47), (48) et (64) et conduit à la solution donnée par les équations (62) et (63), dont le calcul sur machine est beaucoup plus rapide que dans le cas d'une isotherme d'équation quelconque.

3. - ANALYSE DU SCHEMA CINETIQUE

La solution (62), (63) montre que, une fois l'isotherme obtenue par une méthode quelconque, le front d'adsorption se trouve complètement déterminée si on connaît les valeurs des deux coefficients de transfert et du coefficient de dispersion axiale. Avant de chercher à calculer ces coefficients à partir des fronts expérimentaux, il serait bon pour mieux situer la solution proposée et mieux comprendre l'esprit de l'interprétation future, d'analyser plus en détail les phénomènes cinétiques susceptibles d'intervenir dans nos expériences de manière à mieux apprécier la valeur représentative des coefficients que nous introduisons. Pour juger plus objectivement la méthode d'interprétation retenue, nous avons inclus dans cette analyse les principaux résultats de la littérature afin de préciser utilement les lacunes et les possibilités de notre solution.

a) Transfert dans la phase gazeuse

Des trois phénomènes cinétiques, le transfert de matière par convection entre un fluide et un lit de particules est celui qui est le mieux connu et a fait l'objet du plus grand nombre d'études.



En écrivant que le flux de matière transféré est proportionnel à la différence des concentrations globales et interfaciales $C - C_i$, nous supposons implicitement que tout le transfert se fait en régime stationnaire et à travers un film de faible épaisseur. Or l'adsorption est une opération essentiellement transitoire au cours de laquelle, pour chaque grain d'adsorbant, les concentrations interfaciales et globales sont variables dans le temps. Nous supposerons cependant comme nombre d'auteurs qu'en première approximation l'équation de vitesse reste valable dans ce cas.

L'hypothèse du film repose sur l'existence d'un régime de turbulence bien établi, ce qui n'est théoriquement vérifié qu'à partir d'une certaine valeur suffisamment grande du critère de Reynolds. Les résultats expérimentaux donnés par la littérature montrent qu'il n'y a pas lieu de modifier la forme de l'équation de vitesse pour les faibles débits et que seules les corrélations reliant le facteur adimensionnel j_d au nombre de Reynolds se trouvaient être différentes.

Ces corrélations ont été très largement rapportées dans la littérature par des auteurs ayant expérimenté divers systèmes. Elles sont de la forme :

$$j_d = a \left(\text{Re} \right)^{-b}$$

Chaque étude conduit à une corrélation qui diffère des autres, non seulement par la valeur des constantes, mais aussi par la forme donnée au critère de Reynolds. Chu (XX) a montré que la plupart des résultats de la littérature pouvaient s'interpréter avec une assez bonne précision par les corrélations :

$$j_d = 5,7 \left(\text{Re} \right)^{-0,78} \quad \text{pour} \quad 1 < \text{Re} < 30$$

$$j_d = 1,77 \left(\text{Re} \right)^{-0,44} \quad \text{pour} \quad 30 < \text{Re} < 5\,000$$

à condition de prendre :

$$\text{Re} = \frac{d_p G}{\mu (1 - \epsilon)}$$

et il a pu constater qu'avec ces corrélations ses résultats expérimentaux sur le système air-naphtalène étaient en bon accord avec les résultats de Gamson, Thodos et Hougen sur le système air-eau ou avec ceux de Hobson et Thodos sur le système liquide, eau-alcool isopropylique.

Nous utiliserons les corrélations de Chu pour prévoir à priori l'influence du transfert dans la phase gazeuse dans l'interprétation des résultats en VII.

b) Transfert dans le solide

Le transfert dans la phase solide est un phénomène beaucoup plus complexe et beaucoup plus méconnu que le transfert dans le gaz, et les mécanismes diffusionnels qui servent à interpréter ce transfert ne sont qu'hypothèses théoriques que l'expérience n'a pas encore été en mesure de confirmer totalement.

Les tamis moléculaires sur lesquels nous nous proposons de faire nos expériences, se présentent sous forme de granulés qui sont le résultat de l'assemblage de petits cristaux de tamis au moyen d'un liant inerte présent à raison d'environ 20 % en poids. Le granulé de tamis se présente donc comme un ensemble de cristaux de structure microporeuse, séparés par des macropores dans lesquels le gaz doit préalablement diffuser avant d'atteindre le cristal de tamis lui-même. Le processus diffusionnel se trouve donc compliqué par la présence d'une résistance ou transfert supplémentaire dont le rôle et l'importance sont difficiles à préciser. Toutefois, si, comme il est vraisemblable, la diffusion dans les macropores est beaucoup plus rapide que dans les micropores, l'ensemble des cristaux d'un même granulé, se trouvera alors environné à chaque instant d'un gaz de même composition et le coefficient de diffusion D_s , introduit pour traduire le transfert, représente bien la diffusion dans la structure interne des tamis. S'il n'en est pas ainsi, nous admettrons que l'ensemble des deux phénomènes peut encore être assez bien représenté par une seule diffusion, le coefficient de diffusion devenant alors plus un outil de calcul qu'une traduction exacte du mécanisme réel.

L'emploi d'une équation de vitesse de la forme :

$$\frac{\delta q}{\delta t} = k_s a' \rho_s (q_i - q)$$

à la place de l'équation de diffusion dans une sphère a été justifié théoriquement par Glueckauf qui a montré que les fronts d'adsorption calculés par les deux équations étaient en assez bon accord à condition de prendre :

$$k_s a' \rho_s = \frac{60 D_s}{d_p^2}$$

Glueckauf (XXI) et Vermeulen (XVI) ont proposé d'autres équations de vitesse pour rendre compte de la diffusion dans une sphère de façon encore relativement simple et plus précise qu'avec une relation à potentiel linéaire.

Etant donné l'esprit imposé à notre recherche par les approximations et les hypothèses faites, il apparaît que l'emploi de relations plus complexes que la relation (10) serait tout à fait superflu et ne se justifierait donc pas.

c) Dispersion axiale

Comme nous l'avons vu en III, la dispersion axiale traduit non seulement le phénomène de diffusion moléculaire dû au gradient longitudinal de concentration, mais également tous les autres phénomènes dus à l'écoulement dynamique du fluide qui tendent à provoquer un mélange dans la direction axiale.

Dans un lit fixe de particules, le mélangeage entre les filets fluides peut s'expliquer par les effets conjugués de différents types de mécanismes de mélange tels que :

- Mélange dû au changement de direction du vecteur vitesse, grâce aux différentes orientations des pores par rapport à la direction générale de l'écoulement.
- Mélange dû à la différence des vitesses dans les pores de dimensions différentes.
- Mélange dû à la distribution des vitesses suivant le diamètre dans un pore individuel.

Plusieurs auteurs ont essayé de construire une théorie de la dispersion axiale en choisissant par exemple comme Saffman (XXII) une représentation schématique du lit sous forme d'un faisceau de pores interconnectés et en supposant un régime laminaire avec profil parabolique dans chacun des pores, ou comme Kramers et Alberda (I) qui ont présenté le milieu poreux comme une série de cellules fonctionnant en petits mélangeurs parfaits. Malheureusement l'accord avec les résultats expérimentaux n'est pas toujours très bon et ces théories sont incapables d'expliquer par exemple les différences trouvées entre les gaz et les liquides. Il est vrai aussi que les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion axiale rapportées dans la littérature varient beaucoup d'un auteur à l'autre, l'appareil utilisé et le mode opératoire ayant, semble-t-il, une incidence assez grande sur les résultats.

Toutefois, si on définit le nombre de Peclet tel que :

$$Pe = \frac{d}{D} \frac{u}{p}$$

on constate que l'ensemble des résultats de chaque étude satisfait avec une bonne approximation à un nombre de Peclet constant, la valeur du nombre de Peclet étant différent d'un travail expérimental à l'autre.

D'après ce résultat, il apparaît que le coefficient de diffusion axiale est proportionnel à la vitesse du fluide dans le lit et peut donc se mettre sous la forme :

$$D = k_d u \quad (67)$$

4. - FRONT DE DESORPTION PAR ELUTION

Il serait facile de montrer que pour la désorption les résultats de la théorie de De Vault sont inversés et qu'une isotherme favorable en adsorption devient défavorable en désorption et vice versa. L'isotherme fortement favorable des tamis moléculaires devient une isotherme fortement défavorable en désorption et va donc prendre une part importante à la déformation du front au cours de sa progression dans la colonne. Cette constatation va nous amener à faire une hypothèse qui comme nous le verrons sera justifiée par les résultats des expériences. Nous supposons que l'allongement du front est essentiellement dû à la forme de la courbe d'équilibre et que les phénomènes cinétiques ont une influence négligeable.

Dans ces conditions, reprenons l'équation (4) de la théorie de De Vault :

$$Z = \frac{ut}{1 + \frac{\rho_s}{\epsilon} f'(C)} + h(C)$$

avec la condition initiale :

$$t = 0 \implies Z = h(C) = 0 \quad \text{pour } 0 < C < C_0$$

d'où :

$$Z \left(1 + \frac{\rho_s}{\epsilon} f'(C) \right) = ut \quad f'(C) = \frac{ut - Z}{Z} \frac{\epsilon}{\rho_s}$$

En intégrant :

$$q^* = f(C) = \int_0^C f'(C) dC = \int_0^C \frac{ut - Z}{Z} \frac{\epsilon}{\rho_s} dC \quad (68)$$

Cette relation est valable quel que soit Z , en particulier pour $Z = Z_0$ (longueur de la colonne).

$$q^* = \int_0^C \frac{ut - Z_0}{Z_0} \frac{\epsilon}{\rho_s} dC \quad (69)$$

$$ut - Z_0 = u \left(t - \frac{Z_0}{u} \right) = u (t - t_0)$$

où t_0 désigne toujours le temps mis par le solvant inerte pour parcourir la colonne

$$q^* = \frac{u \epsilon}{Z_0 \rho_s} \int_0^C (t - t_0) dC \quad (70)$$

Désignons par p le poids de tamis contenu dans la colonne.

$$p = S Z_0 \rho_s$$

$$\frac{u \epsilon}{Z_0 \rho_s} = \frac{u \epsilon S}{Z_0 \rho_s S} = \frac{Q}{p}$$

Q étant le débit volumique dans la colonne.

Il vient :

$$q^* = \frac{Q}{p} \int_0^C (t - t_0) dC \quad (71)$$

et en particulier :

$$q_0^* = \frac{Q}{p} \int_0^{C_0} (t - t_0) dC$$

Retranchons q^* de q_0^* , nous obtenons :

$$q_0^* - q^* = \frac{Q}{p} \int_C^{C_0} (t - t_0) dC = \frac{Q}{p} s' \quad (72)$$

où s' représente à un facteur dimensionnel près, l'aire que nous avons hachurée sur la figure (V.3.).

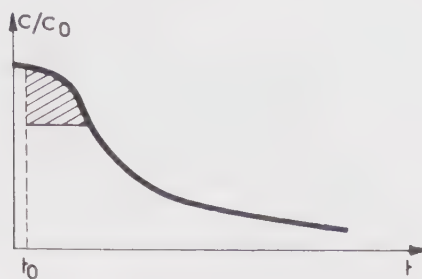


Fig.V,3.

Le résultat (72) nous montre que si on peut négliger les résistances au transfert, le front de désorption dépend directement de l'isotherme ; ce qui constitue un résultat très intéressant pour la détermination de l'isotherme d'adsorption au moyen des courbes de désorption.

VI. TRAVAIL EXPERIMENTAL

1. - APPAREIL

a) Introduction

L'appareil nécessaire à l'étude de l'adsorption frontale comprend quatre parties principales :

- Un système de régulation et de mesure du débit du gaz porteur
- Un système permettant de charger le courant de gaz porteur d'une concentration fixe en soluté
- Une colonne d'adsorption
- Un système de détection permettant de mesurer la concentration en soluté à la sortie de la colonne.

Etant donnée la similitude entre ces différentes fonctions et celles requises en chromatographie d'adsorption, on pouvait penser à priori adapter l'appareillage utilisé habituellement en chromatographie et, en particulier adopter la technique du four comme enceinte thermostatée pour la colonne et le système de détection. Cependant, les dimensions relativement importantes de la colonne, imposées par la taille des grains d'adsorbants manufacturés par la Société Linde (cylindres de 1,6 mm de diamètre) ne nous permettaient pas d'utiliser un four de fabrication courante. Nous avons donc renoncé à entreprendre la construction d'un four adapté à cet usage spécial et nous avons préféré faire une colonne en verre équipée d'une enveloppe thermostatique.

La mise au point définitive de l'appareil a présenté un certain nombre de difficultés que nous rapportons dans les paragraphes qui suivent, consacrés chacun à une des parties de l'appareil.

b) Régulation et mesure du débit du gaz porteur

Le débitmètre est constitué par un capillaire de 9/10 mm de diamètre et d'environ 15 cm de long aux extrémités duquel est branché un manomètre différentiel. On mesure ainsi la perte de charge du gaz porteur à la traversée du capillaire.

Nous avons utilisé le phtalate de butyle comme liquide manométrique pour les faibles débits et le mercure pour les débits plus forts.

Ce débitmètre nous a permis de mesurer des débits allant jusqu'à 200 litres/heure.

- Etalonnage du débitmètre

La formule de Poiseuille relie le débit à la perte de charge dans un tube cylindrique en régime laminaire ; elle s'écrit :

$$Q = \frac{\pi R^4}{81\mu} \Delta P$$

dans laquelle Q est le débit en volume dans les conditions de température et de pression de l'expérience, R le rayon du capillaire, l sa longueur, μ la viscosité du gaz et ΔP la perte de charge.

En fait cette formule n'est pas directement applicable et pour l'étalonnage nous avons introduit un second terme dit "terme cinétique" et qui tient compte des pertes de charge à l'entrée et à la sortie du capillaire ainsi que des turbulences locales pouvant exister.

$$\Delta P = a\mu Q + b\rho Q^2$$

$$\frac{\Delta P}{Q} = a\mu + b\rho_0 Q_0$$

a et b sont des constantes de forme caractéristiques du débitmètre et, l'indice 0 se rapporte aux conditions normales de température et de pression.

L'étalonnage a été réalisé pour l'azote en matérialisant le débit de gaz par une bulle de savon se déplaçant dans un tube cylindrique en verre d'un volume de 500 cm^3 . a et b ont été déterminés en portant sur un diagramme $\frac{\Delta P}{Q}$ en fonction de Q_0 (figure VI. 1) ; l'ordonnée à l'origine représente $a\mu$ et la pente de la droite d'étalonnage $b\rho_0$.

Connaissant $a\mu$ et $b\rho_0$, le débit Q_0 lors d'une expérience est donné par la formule :

$$Q_0 = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{a\mu}{b\rho_0} \right)^2 + \frac{\Delta P}{b\rho_0}} \times \frac{\Delta P + 2P_2}{2.760} \times \frac{273}{T} - \frac{1}{2} \frac{a\mu}{b\rho_0} \quad (73)$$

dans laquelle :

P_2 est la pression à la sortie du capillaire

ΔP la pression différentielle indiquée par le manomètre

T la température au niveau du capillaire.

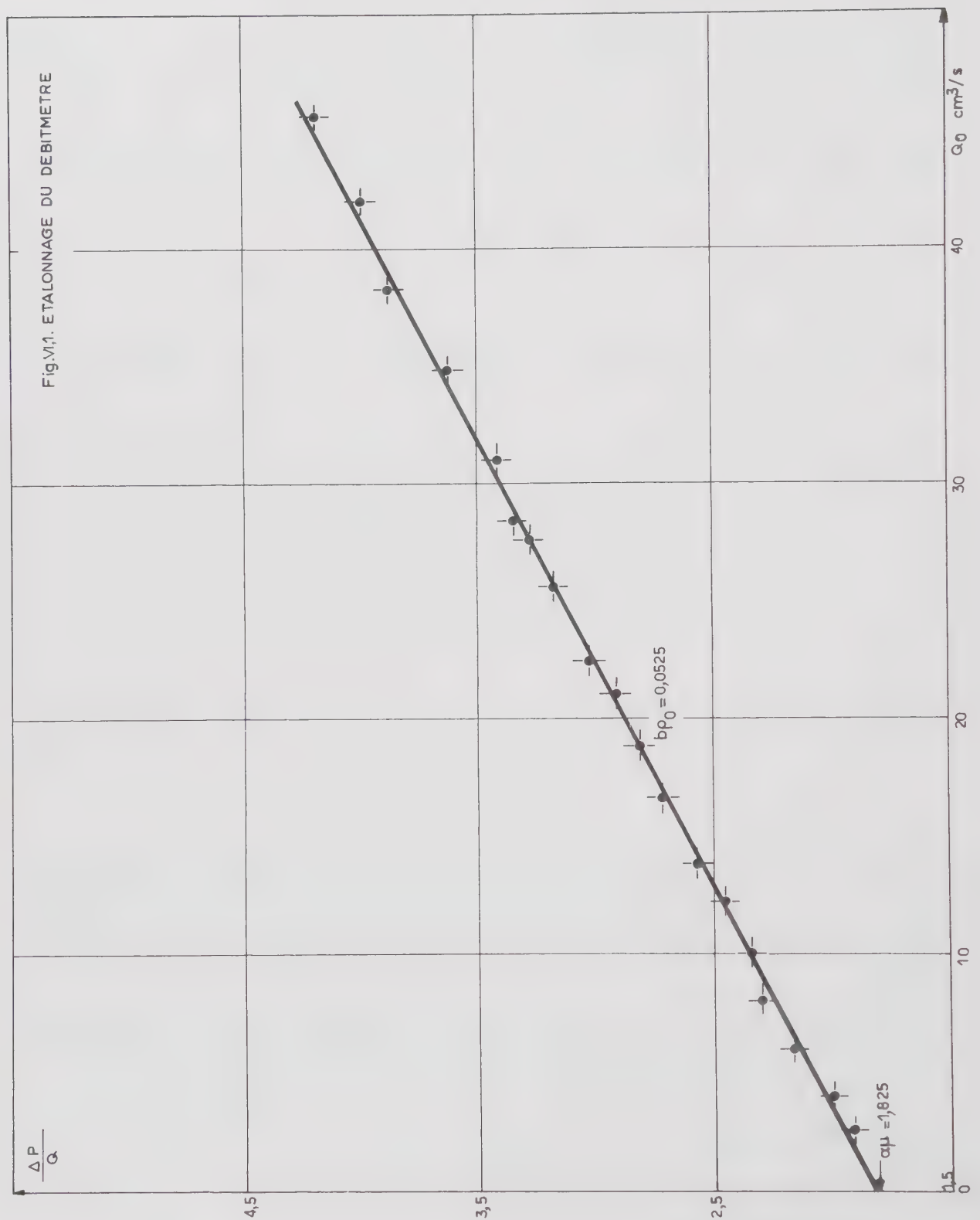
- Régulation du débit

Pour réguler le débit, nous imposons une pression constante en amont du capillaire P_1 en faisant "buller" l'azote sous une certaine hauteur de liquide. Si la pression à la sortie du capillaire P_2 , qui représente la pression à la sortie de l'appareil (c'est-à-dire la pression atmosphérique) augmentée des pertes de charge dans l'appareil en aval du capillaire, reste constante, la pression différentielle $\Delta P = P_1 - P_2$ et par là même, le débit seront bien constants.

Nous verrons que pour se charger en heptane, l'azote est amené à barboter dans un saturateur dont le niveau d'heptane va baisser au cours de l'adsorption, entraînant ainsi une diminution de la charge, donc de P_2 .

P_1 étant constant

$$d\Delta P = -dP_2$$



Ainsi, la variation de charge se retrouve intégralement sur ΔP et le débit se trouve donc perturbé d'autant. L'augmentation du débit au cours d'une adsorption n'étant pas négligeable, nous avons cherché à minimiser au maximum l'influence des variations de P_2 .

$$P = a\mu Q + b\rho Q^2$$

$$Q = Q_o \frac{T}{T_o} \times \frac{P_o}{\frac{P_1 + P_2}{2}}$$

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(a\mu + b\rho_o Q_o \right) Q_o \frac{T}{T_o} \frac{2P_o}{P_1 + P_2}$$

$$P_1^2 - P_2^2 = 2Q_o \frac{T}{T_o} P_o \left(a\mu + b\rho_o Q_o \right)$$

En différentiant :

$$- P_2 dP_2 = \frac{T}{T_o} P_o \left(a\mu + 2b\rho_o Q_o \right) dQ_o$$

$$dQ_o = - \frac{P_2}{P_o} \frac{T_o}{T} \frac{1}{a\mu + 2b\rho_o Q_o} dP_2$$

Il apparaît d'après cette formule que la seule façon pratique de diminuer dQ_o est d'augmenter les valeurs de a et de b , lesquelles sont d'autant plus grandes que le capillaire utilisé est plus résistant. On peut obtenir ce résultat sans modifier le capillaire de mesure du débit mais en lui adjoignant en série un capillaire très résistant tout en augmentant la pression d'entrée P_1 .

Nous avons réalisé un montage (figure VI.2.) comprenant au sortir du manodétendeur de la bouteille d'azote :

Un régulateur de pression à mercure qui est un récipient cylindrique de 1 mètre de hauteur rempli de mercure et dans lequel plonge le tube par l'extrémité duquel "bulle" l'azote

Un capillaire très résistant destiné à amortir les variations de charge dans le circuit de gaz

Un ballon destiné à amortir les fluctuations de température avant le débitmètre

Le débitmètre comprend un capillaire de 9/10 de mm de diamètre et 15 cm de long associé à un manomètre différentiel

Un manomètre à mercure en U pour mesurer la pression P_2 à la sortie du débitmètre.

Nous avons vérifié avec ce montage que, toutes choses égales par ailleurs, des variations relativement importantes de la pression de sortie P_2 n'avaient pratiquement aucune répercussion sur la lecture de ΔP .

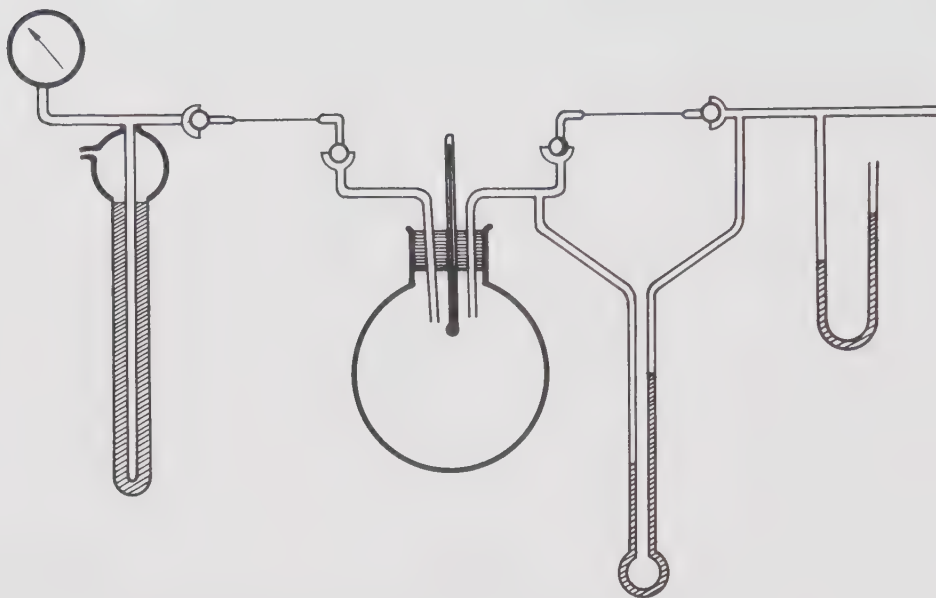


Fig.VI,2. DEBITMETRE ET REGULATION DU DEBIT.

Toute la gamme des débits nécessaires est obtenue au moyen d'un jeu de capillaires amortisseurs interchangeables, chaque capillaire correspondant à un débit maximum lorsque la pression d'entrée est elle même maximum. Les débits intermédiaires sont obtenus en variant la hauteur du mercure dans le régulateur. Nous avons prévu 4 capillaires pour couvrir le domaine des débits à expérimenter.

- Un capillaire pour l'intervalle 140 → 210 litres/heure
- Un deuxième capillaire pour l'intervalle 90 → 140 litres/heure
- Un troisième capillaire pour l'intervalle 50 → 90 litres/heure
- Un quatrième capillaire pour les débits inférieurs à 60 litres/heure

c) Production d'un mélange N_2 -heptane de concentration fixe

Pour assurer cette fonction nous avons pensé à deux techniques différentes susceptibles de nous donner satisfaction. L'une consiste à entretenir un très faible débit d'heptane liquide au moyen d'une micropompe puis à vaporiser l'heptane dans le courant d'azote et enfin à provoquer un mélange homogène des deux constituants. L'autre technique consiste à saturer le courant d'azote en heptane par mise en contact du gaz et du liquide dans un appareil le plus efficace possible. La concentration de l'azote en heptane est alors déterminée par la température de saturation.

Nous avons choisi cette seconde méthode technologiquement plus facile à mettre en œuvre et qui a l'avantage de nous donner un mélange gaz-vapeur très homogène.

Nous avons expérimenté tout d'abord un modèle de saturateur existant à l'I. F. P. où l'heptane imbibé sur un papier filtre Durieux présente une grande surface de contact avec l'azote. Malheureusement, nous n'avons pu retenir cet appareil car les expériences d'étalonnage effectuées ont montré que l'efficacité dépendait largement du débit d'azote et que la saturation n'était pratiquement atteinte que pour les très faibles débits.

Nous avons fait réaliser par l'atelier de verrerie l'appareil schématisé sur la figure VI. 3. et dont les performances se sont avérées satisfaisantes. Il est constitué d'un barboteur à heptane et d'un dévésiculeur. Dans le barboteur le courant gazeux est divisé en très fines bulles au moyen d'un "fritté" et traverse toute la hauteur d'heptane avant de passer dans le "dévésiculeur" ainsi nommé car il est destiné à arrêter l'entraînement éventuel de particules vésiculaires d'heptane. L'ensemble est entouré de jaquettes dans lesquelles circule le liquide thermostaté.

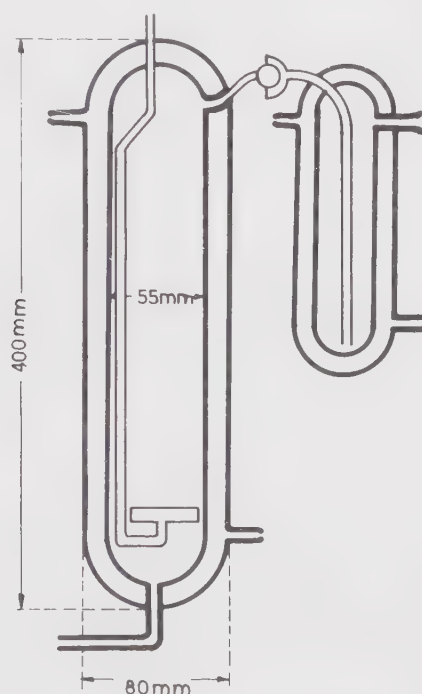


Fig VI, 3. SCHEMA DU SATURATEUR

Par la suite, nous avons introduit un remplissage à l'intérieur du saturateur non pas pour augmenter la surface de contact gaz-liquide puisque notre saturateur fonctionne dans des conditions d'engorgement, mais pour obliger les bulles produites par le fritté à coalescer et ainsi à augmenter le transfert donc l'efficacité de l'appareil.

- Etalonnage du saturateur

L'indice s se rapporte aux conditions dans le saturateur et l'indice c aux conditions dans la colonne.

Si nous assimilons le mélange N₂-heptane à un mélange de gaz parfaits, la loi de Mariotte rapportée à un volume correspondant au débit total Q (T_s, P_s) dans le saturateur et appliquée à l'heptane seul s'écrit :

$$p_s Q (T_s, P_s) = n_{\text{hept.}} RT_s$$

où p_s est la pression partielle de l'heptane dans le saturateur.

Nous en déduisons la concentration correspondante dans le saturateur :

$$C_s = \frac{n_{\text{hept.}} M}{Q (T_s, P_s)} = \frac{p_s M}{RT_s} \quad (74)$$

La concentration dans la colonne (P_c, T_c) est alors :

$$C_c = C_s \times \frac{T_s}{T_c} \times \frac{P_c}{P_s}$$

$$C_c = \frac{p_s M}{RT_s} \times \frac{T_s}{T_c} \times \frac{P_c}{P_s} = \frac{p_s M}{RT_c} \times \frac{P_c}{P_s}$$

Le saturateur et la colonne se trouvent en fait pratiquement à la même pression donc :

$$\frac{P_c}{P_s} \approx 1$$

et :

$$C_c = \frac{p_s M}{RT_c}$$

Donc la concentration dans la colonne ne dépend que de la température de celle-ci et de la pression partielle de l'heptane p_s, qui, si le saturateur est parfaitement efficace, est uniquement fonction de sa température T_s.

L'étalonnage a d'abord été réalisé en piégeant les vapeurs d'heptane par des tamis et en mesurant l'augmentation de poids de ceux-ci, mais nous avons relevé dans cette méthode une cause non négligeable d'erreur due au fait que l'heptane en s'adsorbant déplace du tamis les gaz atmosphériques préalablement adsorbés occasionnant ainsi une perte de poids relative des tamis entre les deux pesées. Nous avons donc recommencé l'étalonnage en condensant les vapeurs d'heptane dans un piège à neige carbonique.

Pour étalonner, nous recueillons dans un piège un certain poids d'heptane m' correspondant au passage d'un certain débit d'azote Q₀ pendant un certain t.

D'après (74) :

$$p_s = \frac{n_{\text{hept.}} RT_s}{Q (T_s, P_s)}$$

avec :

$$n_{\text{hept.}} = \frac{m'}{Mt} \quad \text{et} \quad Q(T_s, P_s) = \left(Q_o + \frac{m'}{M} 22400 \frac{1}{t} \right) \frac{T_s}{T_o} \times \frac{P_o}{P_s}$$

Pendant l'étalonnage, le saturateur étant placé juste avant le piège qui lui, est à la pression atmosphérique $P_s \# H$ (pression atmosphérique).

Donc :

$$P_s = \frac{m'RT_s}{M \left(Q_o + \frac{m'}{M} 22400 \frac{1}{t} \right) \frac{T_s}{T_o} \frac{P_o}{H}} \times \frac{1}{t}$$

$$P_s = - \frac{22400 m'H}{M \left(Q_o + \frac{m'}{M} 22400 \frac{1}{t} \right)} \times \frac{1}{t}$$

Nous avons constaté que pour les débits utilisés, p_s ne dépend pratiquement pas du débit mais seulement de la température du saturateur.

Nous avons comparé les valeurs trouvées pour p_s avec celles que laisse prévoir la courbe de pression de vapeur de l'heptane donnée dans le "Data Book on hydrocarbons" de Maxwell. Nous avons porté sur un même graphique (figure VI. 4.) la pression partielle donnée par notre étalonnage et la pression partielle donnée par Maxwell en fonction de la température. On constate que les deux courbes sont en très bon accord jusque vers 25 °C et qu'ensuite nos valeurs sont légèrement inférieures à celles de la littérature.

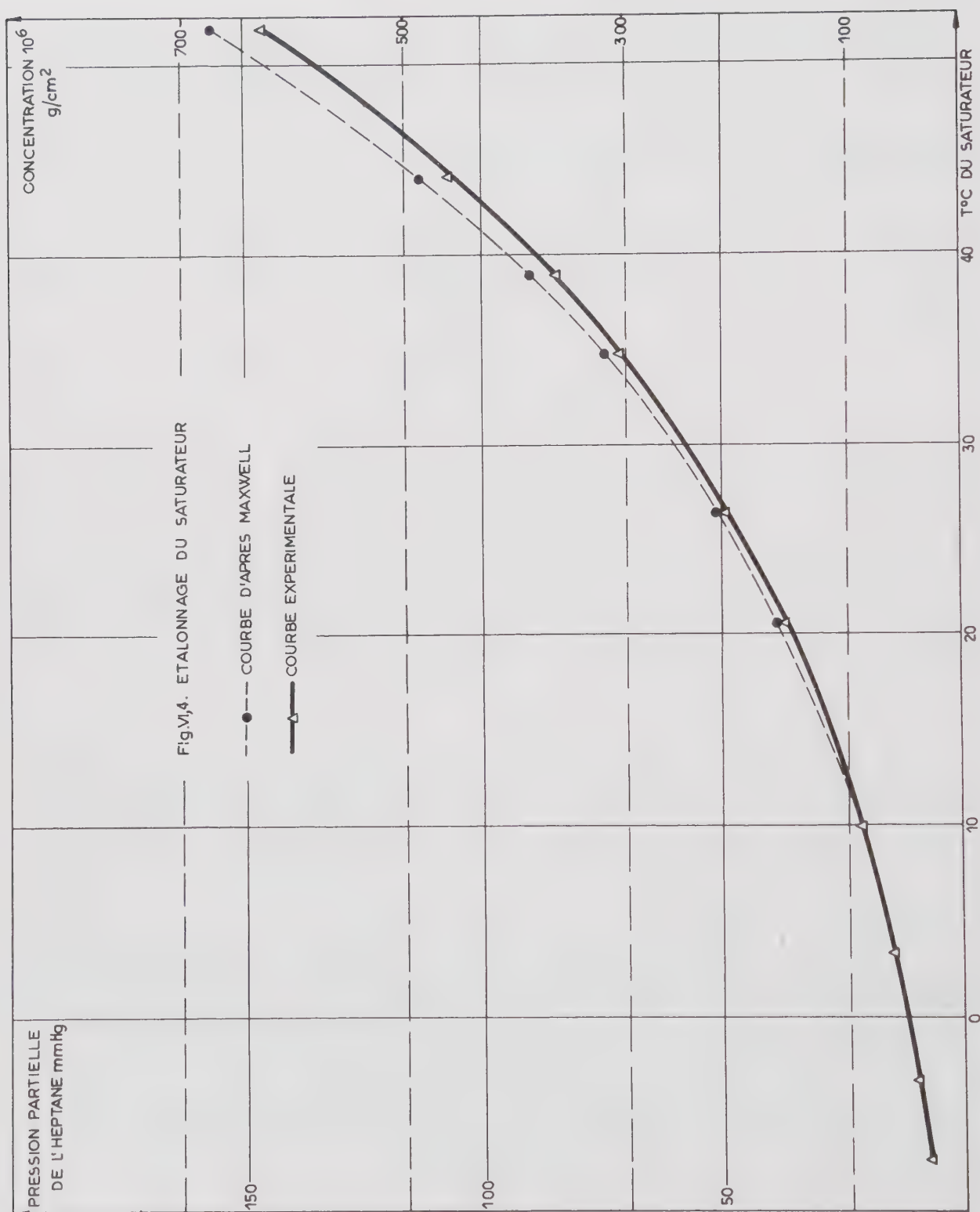
d) Colonne d'adsorption

La colonne en verre pyrex est un tube cylindrique calibré de 25 mm de diamètre intérieur et de 80 cm de hauteur. Elle est entourée d'un serpentín en verre permettant le préchauffage des gaz d'adsorption. Le tout est placé dans une jaquette dont la température est maintenue constante par l'ébullition à reflux total d'un liquide thermostatique contenu dans un bouilleur placé à la base de la jaquette.

Toutes nos expériences ont été faites à la même température de 100 °C avec de l'eau comme liquide d'ébullition.

En adoptant ce diamètre de 25 mm, nous avons voulu construire une colonne suffisamment importante pour que le rapport entre le diamètre de la colonne et la dimension des grains, nous assure d'une influence à peu près négligeable des parois. D'autre part, nous ne pouvons guère augmenter ce diamètre car un serpentín et une jaquette étant prévus autour de la colonne, nous sommes limités par les possibilités d'exécution de l'atelier de verrerie.

La colonne a été prévue pour permettre la régénération sur place de l'adsorbant ; à cet égard elle a été entourée d'un fil résistant de 3,4 ohms au mètre qui, sous une tension de 140 volts, permet de porter le lit de tamis à une température d'environ 300 °C.



e) Système de détection

Pour analyser le mélange d'un hydrocarbure et d'azote, notre choix s'est porté sur la détection par cellules à conductivité thermique à cause de la conception très simple de cette méthode qui de plus se trouve tout à fait adaptée à notre problème particulier d'analyse.

Principe

Nous utilisons un catharomètre constitué de deux cellules à conductibilité thermique ; l'une, la cellule de référence, est traversée uniquement par le gaz porteur et l'autre, la cellule d'analyse, est traversée par le mélange sortant de la colonne d'adsorption. Chacune constitue une branche résistante d'un pont de Wheatstone, les deux autres résistances du pont étant de type classique et d'une grande stabilité thermique.

Les filaments des deux cellules sont mis sous tension par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée en courant continu de quelques volts. L'effet Joule résultant du passage du courant chauffe les filaments qui sont ainsi portés à une température supérieure à celle de l'enceinte, l'équilibre de température correspondant à l'égalité entre la quantité de chaleur apportée au filament par effet Joule et la quantité cédée par celui-ci au milieu ambiant principalement par conduction.

La conductibilité thermique des hydrocarbures et en particulier celle de l'heptane étant assez différente de celle de l'azote (les conductivités de l'azote et de l'heptane sont environ dans le rapport de $\frac{7}{4}$) les températures d'équilibre des filaments des deux cellules sont différentes d'où il résulte une différence de leurs résistances respectives se traduisant par un déséquilibre du pont qui se chiffre par une différence de potentiel que l'on peut enregistrer. La différence de potentiel apparue est une fonction croissante de la concentration en heptane dans l'azote.

Réalisation pratique

Notre choix s'est porté sur des cellules métalliques utilisées en chromatographie gazeuse par le service "Physique" de notre département à l'I.F.P. et fabriquées par ce service.

Ces cellules d'environ 8 cm de longueur pour 4 mm de diamètre sont munies de filaments de tungstène d'une centaine d'ohms de résistance et sont alésées dans un parallélépipède en dural de 100 x 50 x 25.

L'alimentation stabilisée et le pont de Wheatstone ont été réalisés par l'atelier d'électronique de l'I.F.P. L'alimentation comprend essentiellement un transformateur et des diodes comme redresseurs de courant ; la tension maximum disponible étant de 15 volts environ. Le pont comprend un montage potentiométrique permettant de varier la tension d'entrée, deux résistances fixes d'environ 100 ohms chacune et un montage rhéostat perfectionné permettant de réaliser l'équilibre du pont.

La différence de potentiel résultant du déséquilibre du pont est enregistrée par un galvanomètre enregistreur graphispot Sefram de type GRC à sensibilités multiples allant de 2,5 millivolts pour toute l'échelle à 1,28 volt.

Le bloc cellules a été placé dans une boîte métallique cylindrique qui a été plongée dans un ballon servant de jaquette thermostatique. Dans le ballon règne une atmosphère de vapeur

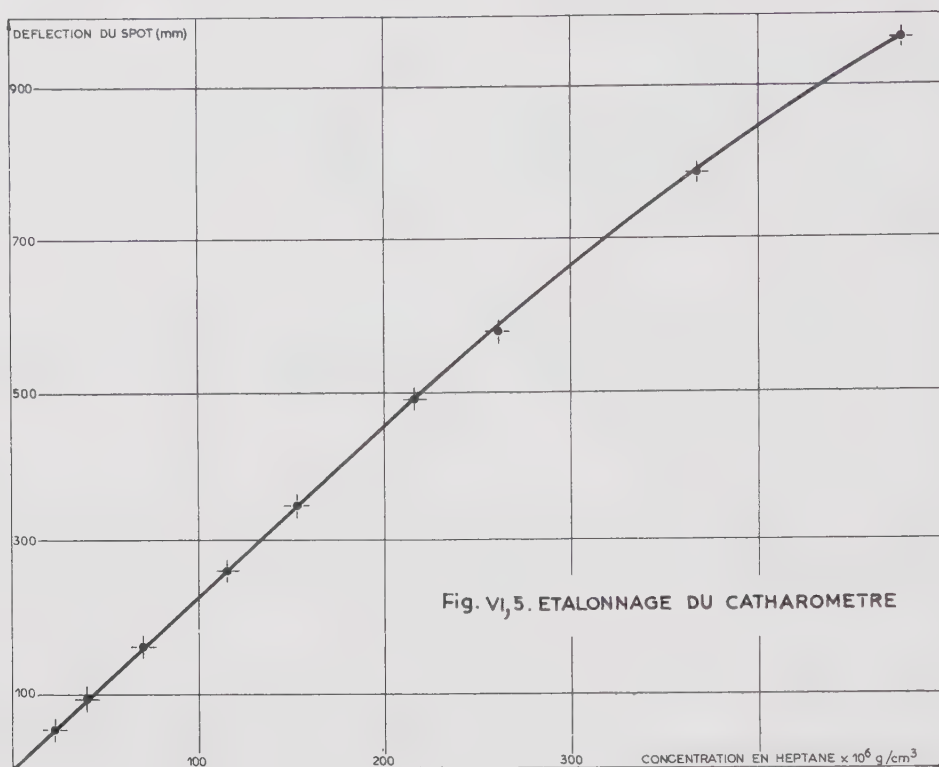
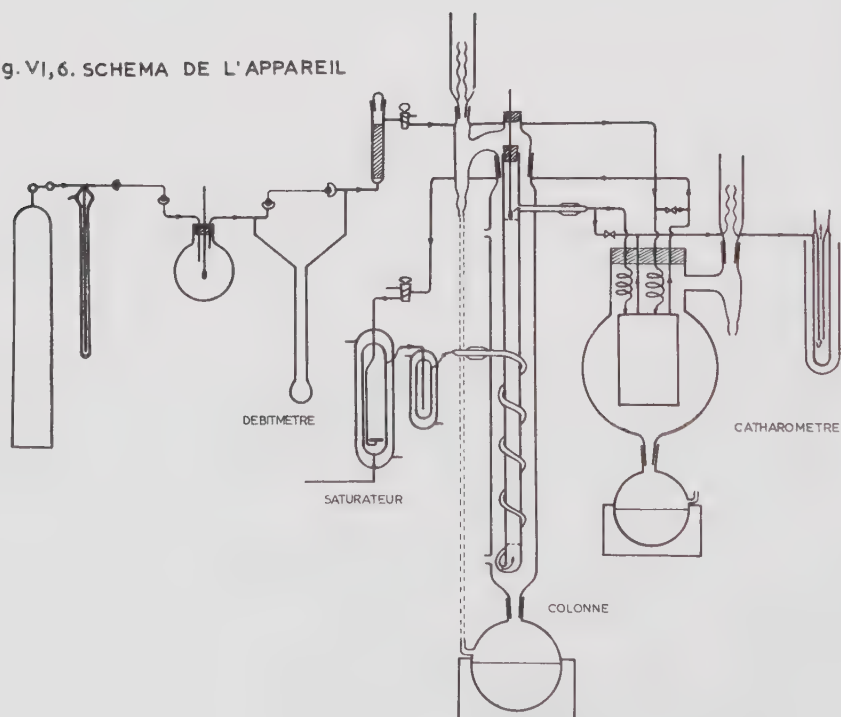


Fig. VI,6. SCHEMA DE L'APPAREIL



d'eau bouillante entretenue par un bouilleur. Les connexions entre le catharomètre et la colonne sont faites de tubes en acier inox réunis par des raccords "Brown" et la jonction verre-métal avec la colonne a été réalisée efficacement par des raccords unions "Bag" avec joints en caoutchouc "Hypalon" résistant à une température de 100°C. Toutes les conduites susceptibles de condenser en l'heptane sont chauffées par des cordons électriques.

Par la suite, ce montage a subi une légère transformation de manière à n'admettre qu'une partie du débit principal dans les cellules. Nous avons remarqué en effet des anomalies curieuses dans la réponse des cellules pour les débits importants, dues au fait que celles-ci fonctionnaient plus en anémomètre qu'en catharomètre.

Nous avons fait monter une dérivation à l'entrée de chacune des cellules. Chaque circuit de dérivation est équipé d'une vanne qui permet de travailler avec un débit à peu près constant dans les deux cellules.

Etalonnage des cellules

On mesure la déflexion du spot ΔI du galvanomètre enregistreur pour différentes concentrations en heptane du mélange $N_2 - nC_7$. Nous avons vérifié que pour les faibles débits admis dans les cellules, l'indication du galvanomètre ne dépend plus du débit. Celui-ci est réglé à la valeur voulue par les vannes placées sur les dérivations, et par la production de pertes de charge artificielles créées par l'introduction de tiges en acier inox dans les conduites menant aux cellules. La mesure du débit se fait par déplacement d'une bulle de savon dans une burette de 25 cm³. Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit de cellules de l'ordre de 3 litres/heure.

L'étalonnage a été effectué pour l'intervalle de température du saturateur - 10,6°C 52,05°C correspondant à l'intervalle de concentration dans la colonne $23 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ $629 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Les résultats chiffrés sont consignés dans le tableau II et la courbe d'étalonnage ΔI vs C_c est représentée sur la figure VI.5.

Tableau II
REPOSE DU GALVANOMETRE
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU MELANGE $N_2 - nC_7$
(Sensibilité du galvanomètre : 10 m.v.)

Température du saturateur °C	- 10,6	- 3,5	5,8	14,3	19,6	26,95	31,2	38,87	45,1	52,05
$C_c \cdot 10^6$ g/cm ³	23	40	70	115	153	216	261	367	476	629
ΔI mm	37,3	109,3	211,8	297,3	439,8	530,8	740	918	1 120	

Il apparaît donc que l'étalonnage est linéaire pour les concentrations relativement faibles (jusque vers $200 \cdot 10^{-6}$ g/cm³) et qu'ensuite la courbe ΔI vs C_c s'infléchit de plus en plus lorsque la concentration augmente.

2. - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'appareil ainsi conçu et dont nous donnons le schéma sur la figure VI.6. permet de faire subir à notre lit un cycle complet comprenant les 3 opérations :

Adsorption - désorption par élution et régénération.

a) Régénération

Le saturateur et la cellule à conductivité étant déconnectés, la colonne contenant le lit de tamis est mise sous vide. Pour ce faire, la tubulure hélicoïdale de préchauffage donnant accès à la colonne est reliée à une pompe à palettes Beaudoin, tandis que la tubulure de sortie de la colonne est fermée par une pince de Mohr.

Le lit de tamis est ensuite mis en chauffe par l'intermédiaire du fil résistant enroulé autour de la colonne, prévu à cet effet.

En même temps, un courant d'air frais est envoyé perpendiculairement au bouchon en caoutchouc fermant la colonne de manière à éviter une lente décomposition par la chaleur.

La température mesurée par le thermomètre placé au-dessus du lit est réglée uniquement en plaçant le curseur du rhéostat de chauffage sur la valeur 140 volts pour laquelle l'égalité des flux de chaleur, apporté par effet Joule et dissipé par perte dans le milieu ambiant, est réalisée pour une température d'équilibre d'environ 300°C.

Dans ces conditions, le vide assuré par la pompe à palettes est à peu près constant et compris en général entre 10^{-1} et 5.10^{-2} mm de mercure.

Un contrôle de l'état d'activité des tamis étant pratiquement impossible, nous nous sommes limités à un temps de régénération d'environ 15 heures correspondant à la marche de l'appareil pendant toute la nuit.

b) Adsorption

Une fois régénéré, le tamis est mis sous azote au moyen d'une vessie en prenant bien soin de ne pas laisser rentrer d'air atmosphérique risquant de contaminer l'adsorbant.

Les débits dans la colonne et dans les cellules à conductivité sont ajustés aux valeurs désirées. L'azote est envoyé dans la colonne de manière à assurer une légère surpression à l'intérieur de celle-ci avant que le bouchon de la colonne ne soit en contact avec la vapeur d'eau. Les jaquettes chauffantes entourant les bouilleurs sont branchées en même temps que le circuit d'eau de refroidissement est établi.

On laisse l'équilibre de température s'établir entre les granulés de tamis et l'enceinte de vapeur d'eau bouillante pendant environ 4 heures. Peu avant de débiter l'adsorption, le thermostat réglant la température du saturateur est mis en route, les filaments des cellules sont mis sous tension ainsi que le galvanomètre enregistreur.

Le débit d'azote est détourné de la colonne vers le saturateur au moyen d'un robinet à deux voies. On laisse débiter à l'atmosphère pendant quelques secondes, après quoi le mélange est admis dans la colonne par l'intermédiaire d'un second robinet à deux voies. La manœuvre de ce robinet marque le temps zéro, début de l'adsorption.

Le commutateur de sensibilités du galvanomètre est mis en face de la graduation 8 (correspondant à 20 m.v. pour toute l'échelle) et la concentration de l'heptane dans l'azote est enregistrée. Tant que seul l'azote sort de la colonne, le papier est déroulé à la vitesse la plus faible, soit 1 cm en 1' 40" ; à l'apparition du front cette vitesse est multipliée par 10, donnant un déroulement de 1 cm par 10 secondes.

Lorsque la courbe enregistrée marque un palier horizontal stable, le lit est saturé d'heptane et l'adsorption est arrêtée.

c) Désorption par élution

Lorsque le front d'adsorption est complètement développé, on détourne le débit d'azote du saturateur pour l'envoyer directement dans la colonne par des manipulations inverses de celles pratiquées au cours de l'opération précédente.

La courbe concentration-temps est enregistrée à la sortie de la colonne. Le front de désorption étant très allongé à cause de la forme de l'isotherme, le papier est déroulé à la vitesse la plus lente.

3. - ETUDE EXPERIMENTALE

a) Introduction

Nous avons choisi d'étudier la cinétique d'adsorption sur les tamis moléculaires au moyen d'un carbure saturé suffisamment représentatif du point de vue de la volatilité et de la longueur de chaîne (celle-ci étant directement liée à la diffusivité dans le solide) et c'est la raison pour laquelle nous avons expérimenté avec de l'heptane comme soluté.

Dès les premières expériences, nous avons constaté la grande difficulté d'obtenir des fronts d'adsorption reproductibles pour les mêmes conditions d'expérience. Nous nous sommes donc attachés à analyser l'influence des différents facteurs pouvant être cause de cette instabilité de manière à atteindre une meilleure reproductibilité indispensable à la corrélation des résultats.

Au contraire des fronts d'adsorption, les fronts de désorption sont très stables et parfaitement reproductibles d'une expérience à l'autre. Nous avons enregistré plusieurs courbes de désorption dont nous avons pu donner, comme nous le verrons plus loin, une interprétation satisfaisante conduisant à la détermination de l'isotherme d'adsorption.

Notre lit de tamis ayant subi les quelques modifications dictées par la recherche de résultats plus fidèles, nous avons entrepris des expériences d'adsorption frontale sur trois sortes de tamis, 13 X, 10 X, 5 A de manière à déterminer l'influence de la dimension des pores sur la cinétique d'adsorption.

Nous avons réalisé également des expériences sur des tamis 3 A n'adsorbant pas l'heptane pour tenter d'isoler l'influence de la seule diffusion axiale.

b) Reproductibilité des fronts d'adsorption

Nous avons débuté en expérimentant un lit de tamis 13 X Linde sous forme de granulés cylindriques de 1,6 mm de diamètre. Toutes les expériences sont faites à la température de la vapeur d'eau bouillante, soit à 100°C.

Une série d'adsorptions frontales effectuées toutes dans les mêmes conditions c'est-à-dire en laissant fixes les variables physiques définissant l'adsorption dynamique (débit d'azote concentration en heptane, granulométrie, hauteur du lit, etc.) nous a permis de constater que la reproductibilité des résultats était tout à fait médiocre et que si certains paramètres caractéristiques se retrouvent avec une très bonne précision d'une expérience à l'autre, d'autres par contre montrent des fluctuations importantes.

Ainsi, la position de la courbe que l'on peut repérer par le temps t_e (tel que la droite de même abscisse délimite avec le front des aires égales), qui est directement proportionnel à la capacité totale des tamis, est tout à fait reproductible puisque les fluctuations notées sont inférieures à 2 %.

Par contre, la forme des fronts que l'on peut assez bien décrire par la hauteur du front $t_s - t_T$ (t_T et t_s ont été arbitrairement choisis comme étant les valeurs du temps pour lesquelles respectivement $(C/C_0)t_T = 0,05$ et $(C/C_0)t_s = 0,95$) et par la pente générale de la courbe au niveau du point d'inflexion, varie assez fortement d'une expérience à l'autre et les deux paramètres cités présentent des fluctuations allant jusqu'à 20 %.

Nous avons donc recherché les causes possibles de cette instabilité de la forme des fronts et nous avons été amenés à retenir 4 facteurs qui, à notre avis, pouvaient avoir une influence sur celle-ci, à savoir :

- L'état de régénération ou plutôt d'activité des tamis
- Les conditions d'entrée du mélange N_2 -heptane dans la colonne
- Le tassement du lit
- L'équilibre de température des particules de tamis dans le lit.

En fait, nous n'avons aucun contrôle effectif de l'état de régénération des tamis avant chaque expérience. Cependant, la désorption se faisant pendant un temps suffisamment long et dans des conditions pratiquement identiques de température et de pression, et étant donné l'accord parfait entre les valeurs obtenues par t_e (ce qui implique une même adsorption globale dans chacune des expériences) on peut assez sûrement conclure à une régénération complète des tamis. Les tamis ayant une très grande affinité pour l'eau, il n'est pas exclu cependant que des traces d'humidité atmosphérique, introduites involontairement au cours des différentes manipulations nécessaires pour passer de la régénération à l'adsorption, n'ayant pratiquement aucune influence notable sur la capacité du tamis, ne soient par contre, la cause d'une diminution sensible de l'activité de l'adsorbant. On peut imaginer que ces molécules d'eau adsorbées à la surface des cristaux gênent l'accès du soluté aux cavités internes, diminuant ainsi la vitesse de diffusion dans le solide et modifiant par là-même, la forme du front d'adsorption (celui-ci étant d'autant plus diffus que la vitesse d'adsorption est plus lente, toutes choses égales par ailleurs).

Un contrôle expérimental rigoureux de ce phénomène d'empoisonnement s'avérant impossible, nous avons essayé dans toutes nos expériences de toujours manipuler de façon analogue en évitant à tout prix les rentrées d'air atmosphérique dans le lit régénéré.

Quant aux conditions d'entrée, nous nous sommes efforcés également de diminuer au maximum leur influence en faisant débiter le saturateur à l'atmosphère pendant quelques minutes avant de le brancher sur la colonne de manière à admettre l'heptane sous forme d'un front bien établi.

Le troisième facteur retenu comme cause possible du manque de reproductibilité est la variation du tassement du lit au cours des différentes adsorptions. Le lit étant soumis à de brusques variations de pression lors de la mise sous vide pour la régénération et lors de la remise sous atmosphère d'azote pour la phase adsorption, on a pu noter à différentes reprises, soit un soulèvement du lit, soit au contraire un écrasement du lit suivant le sens de la surpression ou de la dépression imposée. Des expériences réalisées avec un même lit plus ou moins tassé nous ont montré des différences importantes sur les fronts d'adsorption obtenus, différences dues sans doute aux modifications du profil de vitesse résultant du changement de configuration du lit. Pour éliminer ces perturbations, il nous a paru indispensable de maintenir le lit bien fixe dans la colonne. Pour ce faire, le remplissage de la colonne ayant été réalisé progressivement avec agitation permanente de celle-ci de manière à ce que chaque couche de particules se trouve dans la position la plus stable, le lit d'adsorbant est maintenu fixe sur son assise par une grille métallique sur laquelle vient s'appuyer le thermomètre solidaire du bouchon supérieur de la colonne.

Malgré ces précautions, nous avons observé pour les débits relativement grands, non encore expérimentés, des anomalies dans la forme du front d'adsorption ; celui-ci, au lieu de se présenter sous la forme d'une courbe en S bien régulière, se trouve déformé par l'apparition de bosses. Nous avons pensé que ces déformations étaient dues à l'établissement dans le lit d'un profil de vitesse non uniforme causé par l'existence de chemins préférentiels irréductibles ne dépendant pas tellement du degré de tassement du lit, mais surtout de son caractère d'homogénéité. (Nous expliquons qualitativement le front bosselé comme résultant de la superposition de plusieurs fronts ayant des temps de rétention différents comme le montre la figure VI.7.).

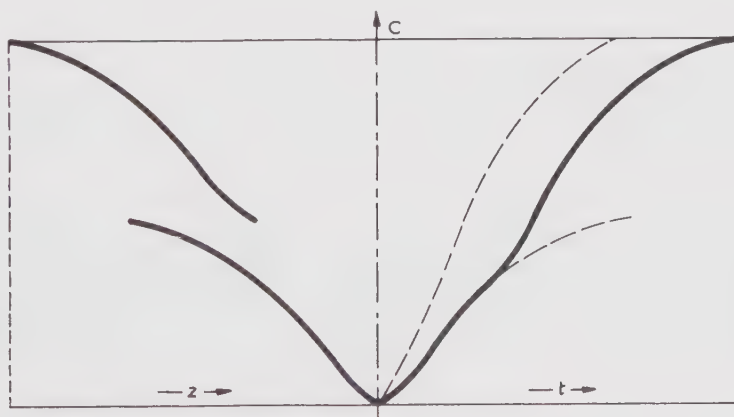


Fig.VI,7.

Les granulés cylindriques Linde de 1,6 mm de diamètre ont une longueur essentiellement variable allant de 2 à 8 mm environ. Il en résulte une grande hétérogénéité du lit d'autant que le diamètre de la colonne est faible par rapport à la longueur moyenne des particules. Une sélection des granulés de faible longueur étant impossible par tamisage à cause de leur forme

cylindrique, nous nous sommes décidés à les soumettre à un broyage avant de les tamiser de manière à sélectionner les particules d'une granulométrie comprise entre 1 et 1,5 mm.

Ces légères modifications ont eu des suites satisfaisantes puisque pour un lit de cette granulométrie soumis à un "tassage" convenable nous avons obtenu des fronts très réguliers pour les débits maximaux utilisés.

Pour juger de l'influence du dernier facteur envisagé nous nous sommes livrés à un calcul approximatif du temps de mise en équilibre thermique des particules occupant le centre de la colonne en nous servant des données communiquées par la Société Linde relatives à la cinétique du transfert de chaleur dans les colonnes de tamis. Le calcul nous a montré que ce temps de mise en équilibre était bien supérieur à celui qu'intuitivement nous accordions, et nous sommes passés d'une période de mise en équilibre de 1 à 2 heures à une durée d'environ 4 heures.

Les expériences réalisées par la suite avec ces nouveaux impératifs opératoires ont montré une nette amélioration de la reproductibilité des fronts tout au moins pour des expériences effectuées sur un même lit de tamis. Par contre, si avec les mêmes granulés nous composons successivement deux lits tassés à peu près de manière identique qui ne diffèrent donc que par l'arrangement des particules, nous avons observé que les fronts obtenus au cours d'adsorptions réalisées dans les mêmes conditions ont des pentes qui varient sensiblement d'une expérience à l'autre.

En toute logique, il semble que l'on doive attribuer cette instabilité des fronts à des fluctuations des profils de vitesse dans le lit, causées par des différences de configuration du milieu poreux entre les lits successifs et nous avons pensé que la difficulté à obtenir deux lits ayant des effets identiques sur l'écoulement hydrodynamique du fluide, pouvait provenir de la forme très mal définie des particules de tamis broyés. (Celles-ci présentent des arêtes anguleuses et sont très loin de la forme sphérique).

De toute façon, il semble que cette instabilité de configuration soit difficilement neutralisable dans nos expériences. En effet, il apparaît comme évident que les fluctuations des phénomènes perturbateurs (chemins préférentiels, profil général de vitesse.) ont une importance d'autant plus prépondérante sur le front que le lit est plus long et que la zone d'adsorption est plus ramassée, donc finalement que le rapport de la longueur du lit à la hauteur de la zone est plus grand.

Ce rapport étant assez important (de l'ordre de 20) dans les expériences d'adsorption d'heptane dilué dans l'azote sur les tamis, on comprend la difficulté qu'il y ait à contrôler la reproductibilité du front. Pour diminuer l'influence de ces variations aléatoires, nous avons, pour chaque ensemble de conditions expérimentales, fait plusieurs expériences que nous avons représentées par un front moyen.

VII. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1. - FRONTS DE DESORPTION

a) Résultats

Nous avons effectué plusieurs expériences de désorption par élution sur des tamis 13 X. L'interprétation des fronts s'est montrée tout à fait satisfaisante et nous n'avons pas poursuivi l'étude de la désorption sur d'autres espèces de tamis qui n'aurait rien apporté de plus à la connaissance du phénomène.

Les fronts de désorption ont la forme générale de la courbe représentée sur la figure VII.1. La concentration chute rapidement au début de l'opération puis tend asymptotiquement vers une concentration nulle.

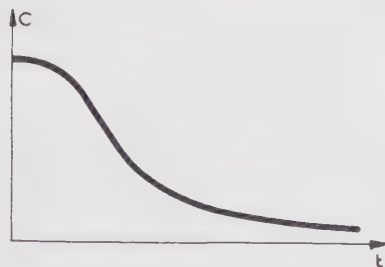


Fig.VII,1.

En premier lieu, nous avons vérifié la reproductibilité des fronts obtenus et nous avons observé que pour des mêmes conditions opératoires les courbes de désorption se reproduisaient très exactement, se superposant même parfaitement.

Cette stabilité des résultats de la désorption s'explique tout à fait si l'hypothèse que nous avons formulée dans l'étude théorique et que nous allons vérifier tout à l'heure se trouve justifiée. En effet, si seule l'isotherme est responsable de l'allongement du front et, si les phénomènes

cinétiques n'y prennent qu'une part négligeable, on conçoit que la désorption soit une opération stable et reproductible dans la mesure où il semble bien prouvé que ce sont les fluctuations du transfert dans le solide et de la dispersion axiale qui sont les causes de l'instabilité des fronts d'adsorption. Inversement d'ailleurs, la reproductibilité des désorptions est un argument favorable à l'hypothèse que nous avons faite.

Plusieurs expériences ont été effectuées à différents débits et pour deux concentrations différentes. Nous donnons dans le tableau III les résultats de 5 expériences dont 3 ont été réalisées à une concentration initiale $C_0 = 144.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ et à des débits variant du simple au triple ; les deux autres correspondent à une concentration plus élevée $C_0 = 200.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ (voir figure VII.2.).

Détermination du temps t_0

A chaque expérience, il nous faut déterminer le temps réel de début de l'expérience t_0 qui représente le temps mis par le gaz porteur pour se propager dans le volume compris entre la tubulure d'entrée de la colonne et le départ de la dérivation avec le débit de l'expérience, puis dans le volume compris entre le départ de la dérivation et la cellule de mesure à un débit constant et d'environ 3 l/h. Ce temps est donné par la formule :

$$t_0 = \frac{570 - Z_0 S (1 - \epsilon)}{Q} + 5$$

Tableau III

RESULTATS DES DESORPTIONS

	Expérience I		Expérience II		Expérience III		Expérience IV		Expérience V	
	$s' \cdot \frac{10^4}{8,84}$	$q^* = q_o^* - \frac{Q}{p} s'$	$s' \cdot \frac{10^4}{9,23}$	q^*	$s' \cdot \frac{10^4}{9,32}$	q^*	$s' \cdot \frac{10^4}{9,44}$	q^*	$s' \cdot \frac{10^4}{9,56}$	q^*
$C \text{ g/cm}^3$										
$200 \cdot 10^{-6}$							- 6, 3	0, 12335	- 3, 15	0, 1233
$144 \cdot 10^{-6}$	0	0, 1225	0	0, 1225	0	0, 1225	0	0, 1225	0	0, 1225
$115,2 \cdot 10^{-6}$	10, 05	0, 12185	4, 8	0, 1219	3, 08	0, 12183	5, 2	0, 1218	2, 57	0, 12185
$86, 4 \cdot 10^{-6}$	24, 8	0, 1209	12, 5	0, 1209	7, 47	0, 12087	12, 55	0, 1208	6, 7	0, 1208
$57, 6 \cdot 10^{-6}$	48, 1	0, 1194	24, 3	0, 1194	14, 25	0, 1194	23, 75	0, 11927	12, 65	0, 1193
$28, 8 \cdot 10^{-6}$	91, 45	0, 1166	46, 8	0, 1166	26, 8	0, 11665	46	0, 1163	24	0, 1164
$7, 2 \cdot 10^{-6}$	183, 8	0, 1107	88, 7	0, 1105	54, 6	0, 1106	89, 6	0, 1103	47, 9	0, 11035

- 570 représente en cm^3 le premier volume pour une colonne vide et a été déterminé par une expérience annexe en mesurant le temps mis par un front d'heptane pour atteindre la cellule.
- 5 représente en secondes le temps de séjour du gaz dans le second volume pour un débit de 3 l/h.
- Z_0 est la hauteur du tamis dans la colonne en cm.
- La section de la colonne S est égale à $4,91 \text{ cm}^2$.

Détermination de ϵ

La fraction de vide peut être calculée connaissant la masse spécifique du lit ρ_s et la densité des particules d :

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_s}{d}$$

Nous avons déterminé ρ_s en pesant le contenu en tamis régénéré d'une éprouvette de 100 cm^3 ayant à peu près le même diamètre que la colonne, de manière à avoir environ les mêmes effets de parois. Nous avons trouvé :

$$\rho_s = 0,64 \text{ g/cm}^3$$

La densité d est donnée dans le catalogue publicitaire de la société Linde : $d = 1,1$. D'où :

$$\epsilon = 1,1 - \frac{0,64}{1,1} = 0,42$$

b) Interprétation

D'après la théorie développée en V et si l'hypothèse formulée est vraie, la concentration q^* en équilibre avec C peut être calculée pour tout point de la courbe de désorption par la relation :

$$q^* = q_o^* - \frac{Q}{p} s'$$

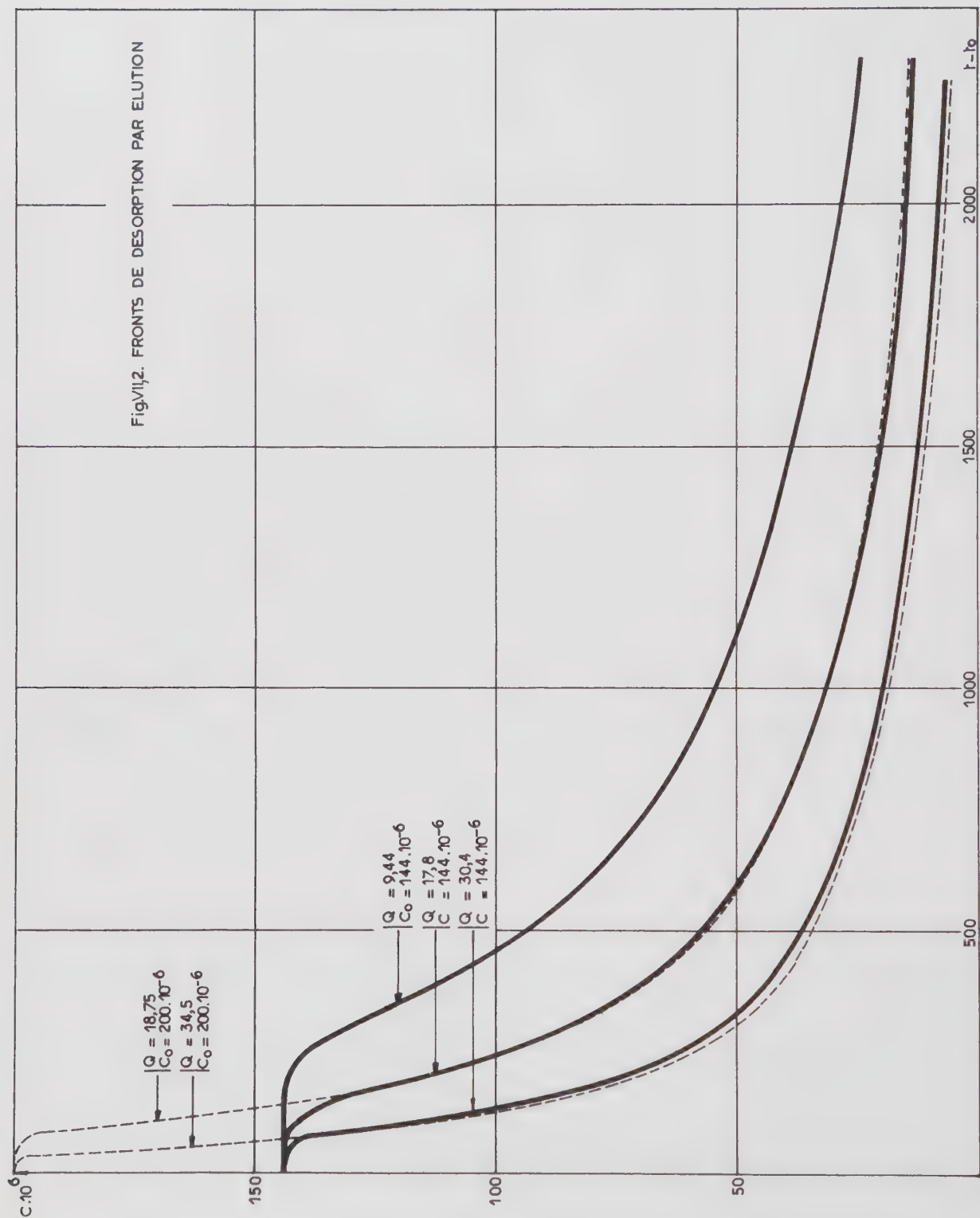
avec :

$$s' = \int_C^{C_o} (t - t_o) dc$$

s' représente à un facteur dimensionnel près l'aire comprise entre la verticale d'abscisse t_o , l'horizontale d'ordonnée C/C_o et le front de désorption.

Pour chaque courbe, on a déterminé graphiquement au moyen d'un planimètre les aires correspondant à différentes concentrations. Les concentrations choisies sont des fractions entières de la concentration maximale C_o : $9/10 C_o$, $8/10 C_o$ etc. jusqu'à $1/20 C_o$.

Dans le tableau III, nous avons consigné pour les cinq expériences interprétées les valeurs de s' trouvées par intégration graphique ainsi que les valeurs correspondantes de q^* calculées par la formule (72).



On constate que des expériences réalisées à débits et à concentrations initiales différentes conduisent à des valeurs de q^* en excellent accord. Ceci nous permet de conclure que les phénomènes diffusionnels pour lesquels l'influence du débit est très nette comme le démontrent les fronts d'adsorption, n'interviennent pratiquement pas dans la déformation du front d'adsorption et que donc l'hypothèse que nous avons faite au départ se trouve amplement confirmée.

L'isotherme expérimentale ainsi déterminée a été représentée sur la figure V.2.

Notons que la méthode d'interprétation nous permet seulement de calculer les différences de concentration dans le solide et que nous nous sommes toujours référés à une concentration $q_0^* = 0,1225$ en équilibre avec $C_0 = 144.10^{-6} \text{ g/cm}^3$.

La détermination de cette valeur par intégration graphique n'étant pas possible à cause de la branche infinie, nous l'avons déterminée par un bilan global de matière au cours de l'adsorption.

Cette méthode d'interprétation des fronts d'adsorption par élution que nous venons d'exposer constitue un résultat très intéressant, beaucoup moins d'ailleurs pour la prévision et le calcul des désorptions à partir de l'isotherme, qu'au contraire pour la détermination de l'isotherme à partir des courbes de désorption. Cette méthode dynamique s'avère en effet extrêmement rapide puisqu'une seule désorption suffit pour calculer l'isotherme.

Il faut cependant souligner que l'intégration graphique ne nous a pas permis d'explorer la zone des très faibles valeurs de C correspondant à la première partie de l'isotherme et à la branche asymptotique sur la courbe de désorption.

On peut alors envisager de remplacer l'intégration graphique par une intégration analytique en donnant une équation mathématique à la branche infinie. Cette équation pourrait être un polynôme des puissances croissantes de $\frac{1}{t}$ à partir de la puissance 2 pour obtenir une somme d'intégrales convergentes.

$$C = A \left(\frac{1}{t} \right)^2 + B \left(\frac{1}{t} \right)^3 + \dots$$

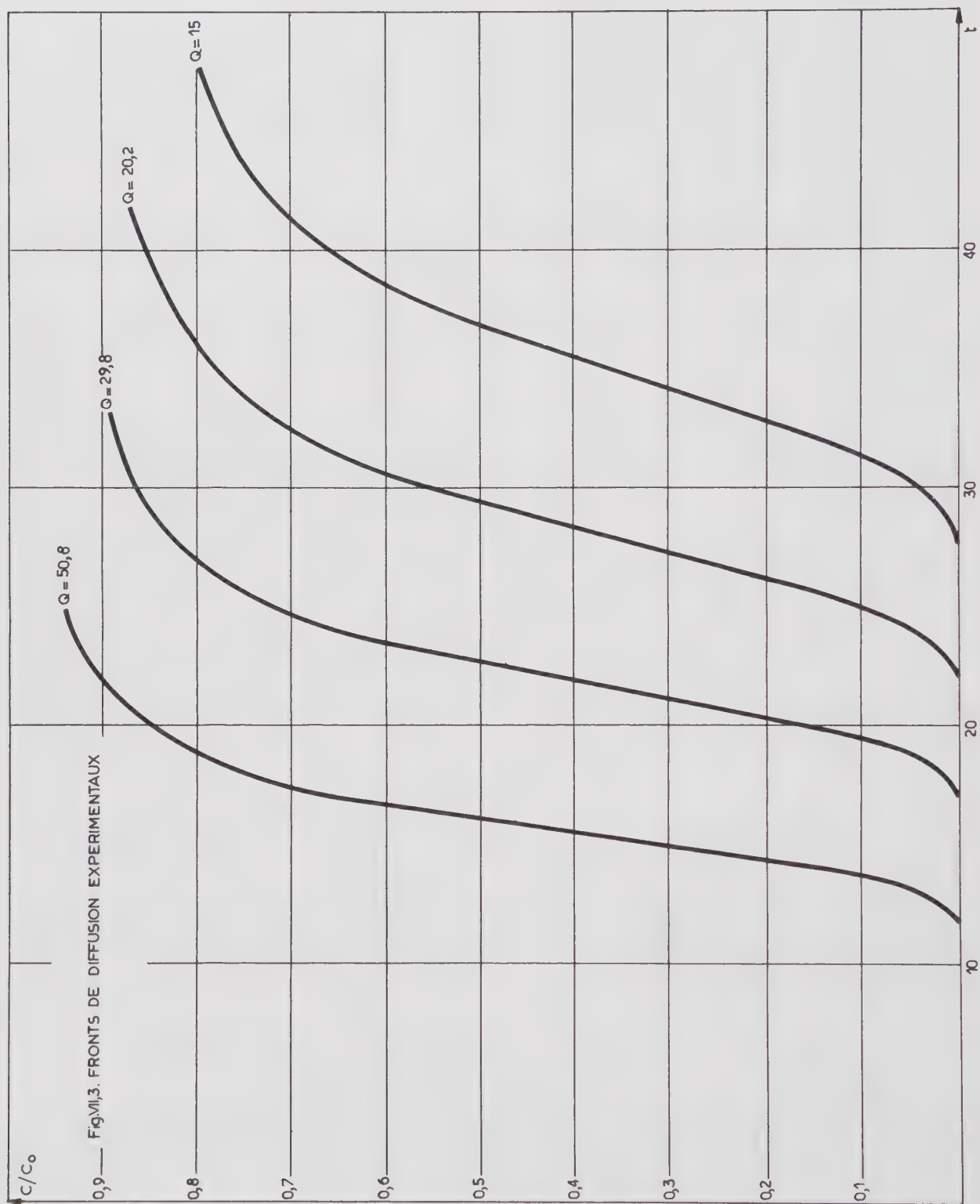
Le calcul de l'intégrale $\frac{Q}{P} \int_0^\infty C dt$ serait un contrôle de la validité de l'équation

choisie suivant que l'on obtiendrait ou non une valeur proche de q_0^* . La détermination exacte de l'équilibre n'étant pas notre but et l'isotherme calculée graphiquement étant suffisamment précise pour l'étude future des fronts d'adsorption, nous n'avons pas poursuivi plus avant cette étude.

2. - FRONTS DE DIFFUSION AXIALE

a) Résultats

Afin d'isoler l'influence de la seule diffusion axiale, nous avons réalisé plusieurs expériences suivant la même technique que l'adsorption frontale avec une colonne remplie de tamis 3 A dont la taille des "fenêtres" ne permet pas l'accès d'un hydrocarbure comme l'heptane.



Nous avons observé que l'apparition des fronts avait lieu après un temps supérieur au temps t_0 nécessaire au gaz pour atteindre la cellule de mesure. Le retard correspond à l'adsorption de l'heptane sur la surface externe des tamis. Cette adsorption étant très faible et vraisemblablement très rapide, nous n'en avons pas tenu compte dans l'interprétation des résultats.

Nous avons rapporté les résultats de quatre expériences réalisées pour des débits allant de $15 \text{ cm}^3/\text{s}$ à $50,8 \text{ cm}^3/\text{s}$ et pour une même concentration. Ces quatre fronts de diffusion sont représentés sur la figure VII.3.

b) Interprétation

L'étude mathématique du comportement évolutif d'un front de concentration initialement carré amené à se déformer par dispersion axiale dans un lit de particules de longueur finie a fait l'objet de plusieurs solutions rapportées dans la littérature et dont l'une des plus générales et des plus complètement explicitées est celle de H. BRENNER (XXIII). Celui-ci a présenté une solution tenant compte du fait que la colonne expérimentale n'est pas un milieu semi-infini et pour cela, il a intégré l'équation de bilan.

$$D \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} = u \frac{\delta C}{\delta Z} + \frac{\delta C}{\delta t}$$

avec les conditions limites :

$$uC - D \frac{\delta C}{\delta Z} = uC_0 \text{ pour } t > 0$$

$$\frac{\delta C}{\delta Z} = 0 \text{ pour } Z = Z_0$$

et avec la condition initiale :

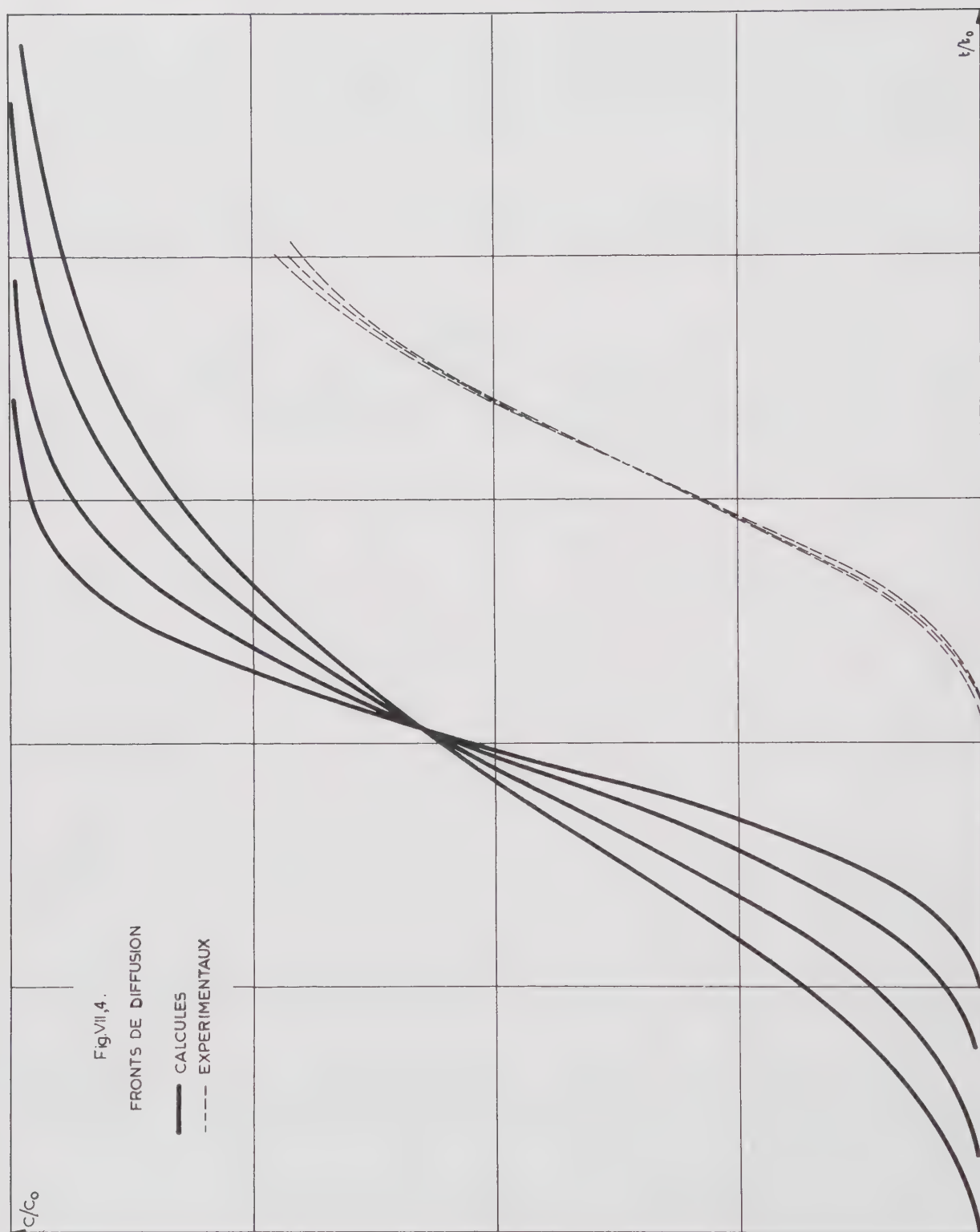
$$C(Z, 0) = 0 \text{ pour } Z > 0$$

Brenner a présenté ses résultats sous forme de tableaux numériques donnant pour différents nombres de Peclet (défini par $\frac{uZ_0}{4D}$) les valeurs du groupe sans dimension $\frac{C - C_0}{C_0}$ en fonction du critère adimensionnel de temps $\frac{ut}{Z_0} = \frac{t}{t_0}$.

Nous avons calculé pour chacune de nos expériences le temps t_0 correspondant et nous avons présenté les fronts expérimentaux sur un même graphique en portant t/t_0 en abscisse (figure VII.4.).

On constate que dans ce diagramme en coordonnées réduites les quatre courbes sont très proches les unes des autres ; on peut donc conclure qu'en première approximation l'ensemble des quatre expériences peut être représenté par le même nombre de Peclet, ce qui est conforme aux résultats de la littérature.

Nous avons évalué approximativement la valeur de ce nombre par comparaison graphique avec le réseau des courbes de Brenner que nous avons construites d'après ses tableaux



de chiffres. On constate que nos fronts, plus diffus vers la concentration maximale C_0 , sont plus dissymétriques que les fronts calculés mais que l'accord est bon jusque vers $\frac{C}{C_0} = 0,7$. On peut sans doute attribuer cette dissymétrie aux perturbations créées par les extrémités de la colonne, spécialement la sortie vers la cellule de mesure.

L'interprétation graphique nous a donné un nombre de Peclet voisin de 20.

$$Pe = \frac{uZ_0}{4D} = 20$$

$$D = k_D u = \frac{uZ_0}{80}$$

$$Z_0 \# 80 \Rightarrow k_D \# 1$$

3. - FRONTS D'ADSORPTION

a) Résultats

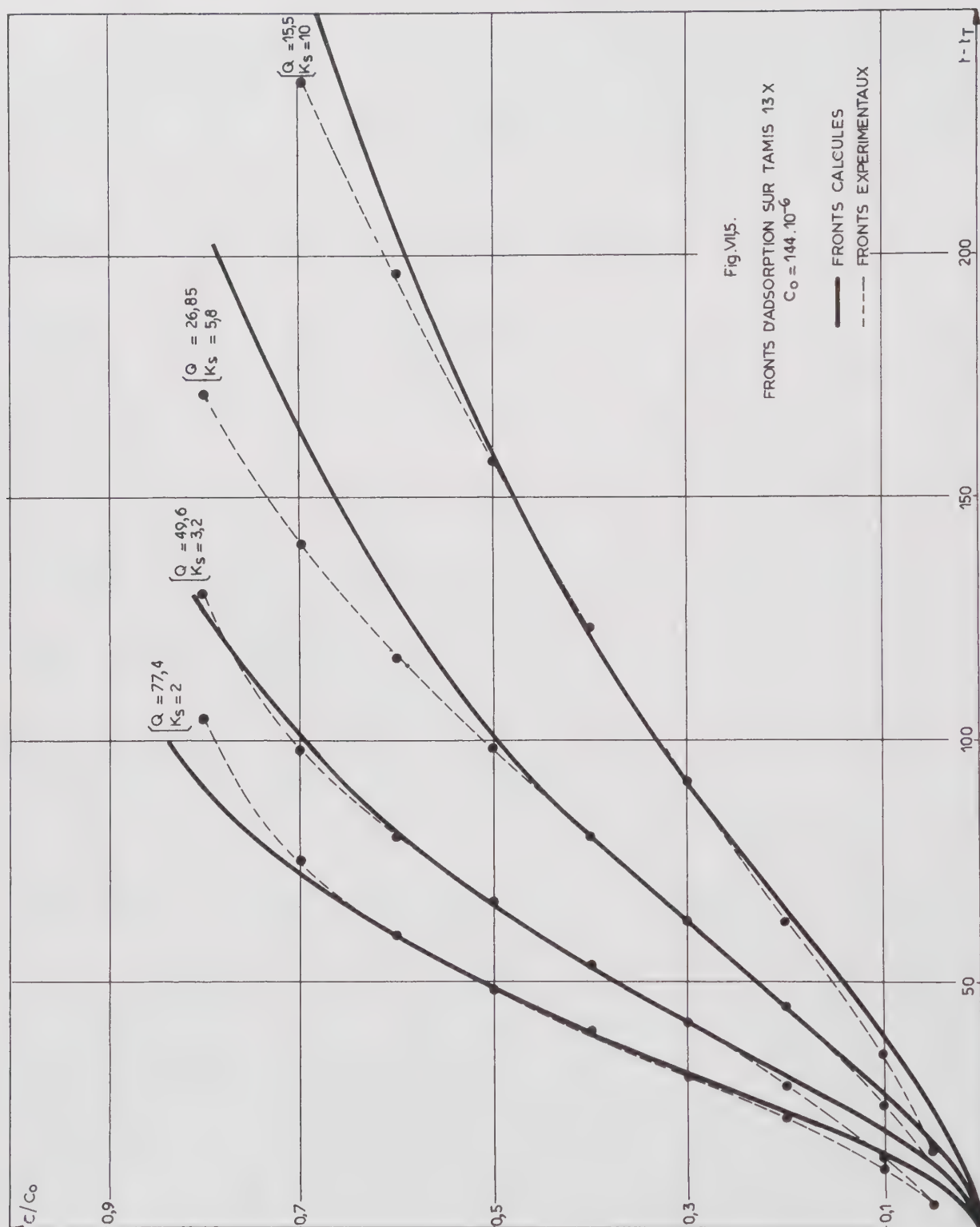
Nos expériences ont porté successivement sur des tamis moléculaires 13X, 10X et 5A. Pour ces trois sortes de tamis, nous avons utilisé la même granulométrie en sélectionnant après broyage les particules de dimension comprise entre 1 et 1,48 mm.

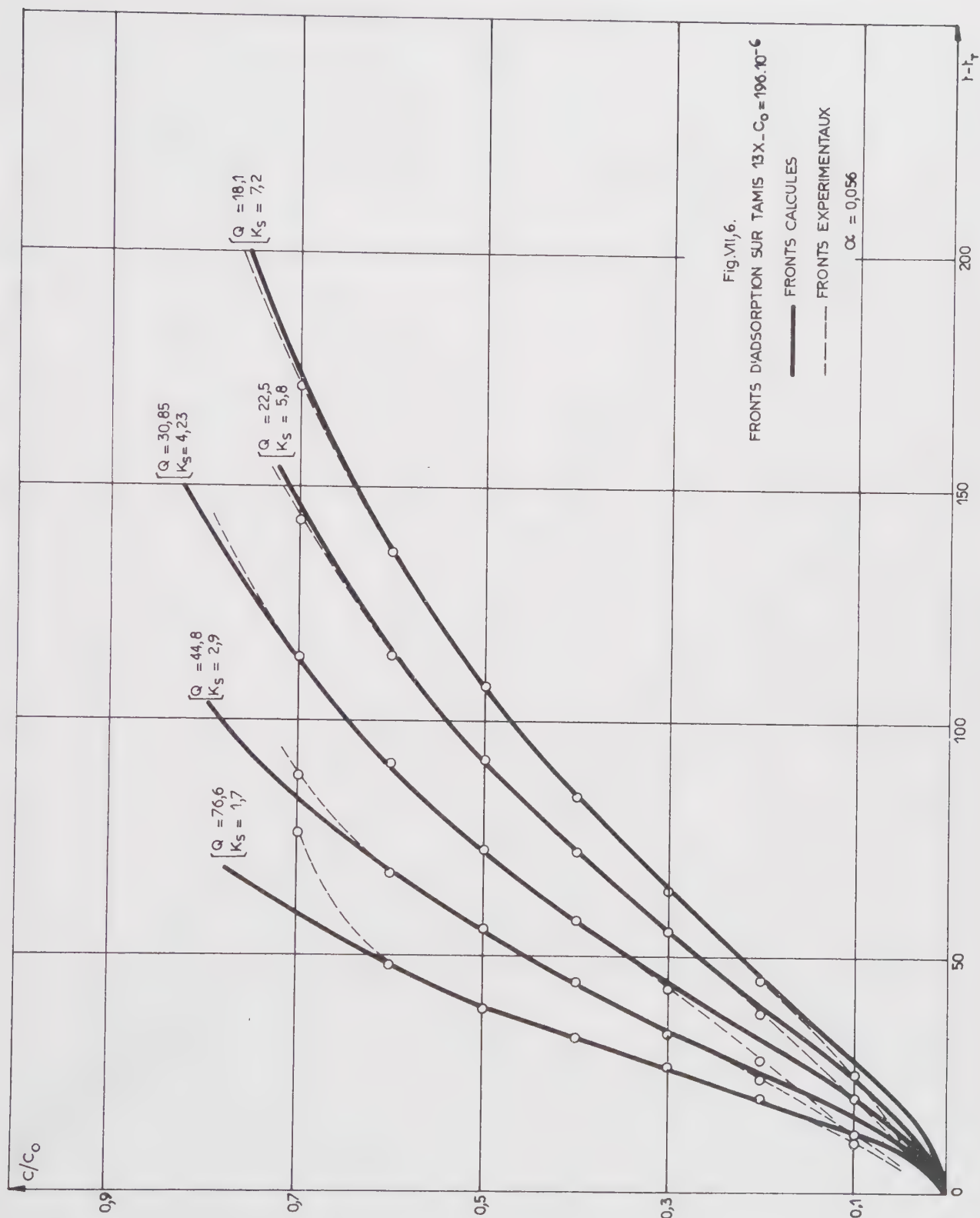
Nous avons étudié sur les tamis 13X l'influence du débit et de la concentration ; nous présentons dans le tableau IV les résultats de 10 expériences effectuées à des débits variant de 15 cm³/s à 75 cm³/s environ, et pour 3 concentrations différentes.

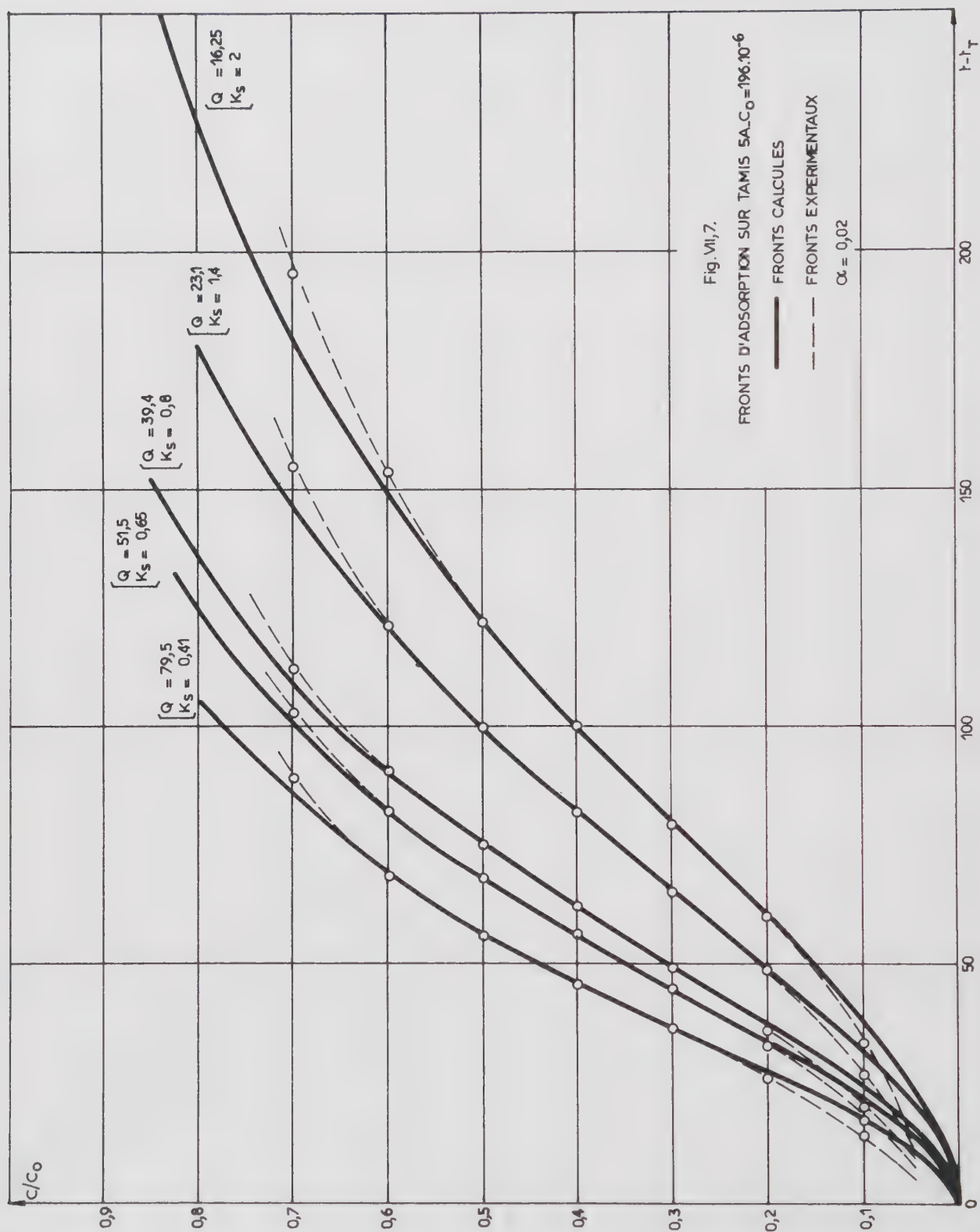
Sur les tamis 10X et 5A, nous avons réalisé des expériences à une même concentration et à des débits variant dans un rapport d'environ 1 à 5 de façon à pouvoir comparer les différents tamis et déterminer l'influence de la dimension des pores. Nous avons consigné dans les tableaux V, VI les résultats de 5 expériences effectuées sur un lit de tamis 5A et de 5 expériences effectuées sur un lit de tamis 10X.

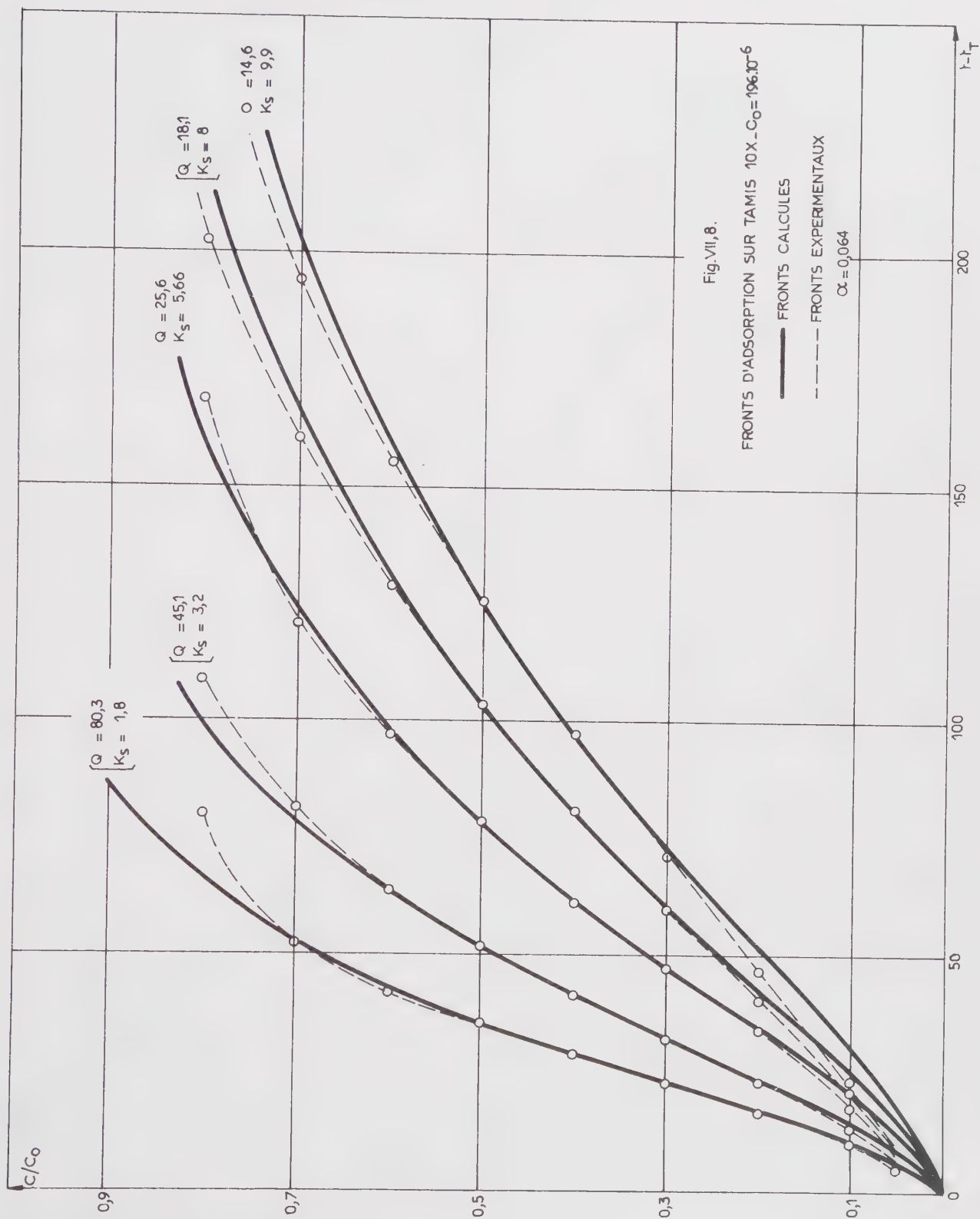
En fait, chacun des résultats que nous présentons est une moyenne de plusieurs expériences réalisées dans les mêmes conditions afin d'éliminer au maximum les écarts incontrôlables de la reproductibilité dont nous avons longuement parlé en VI.

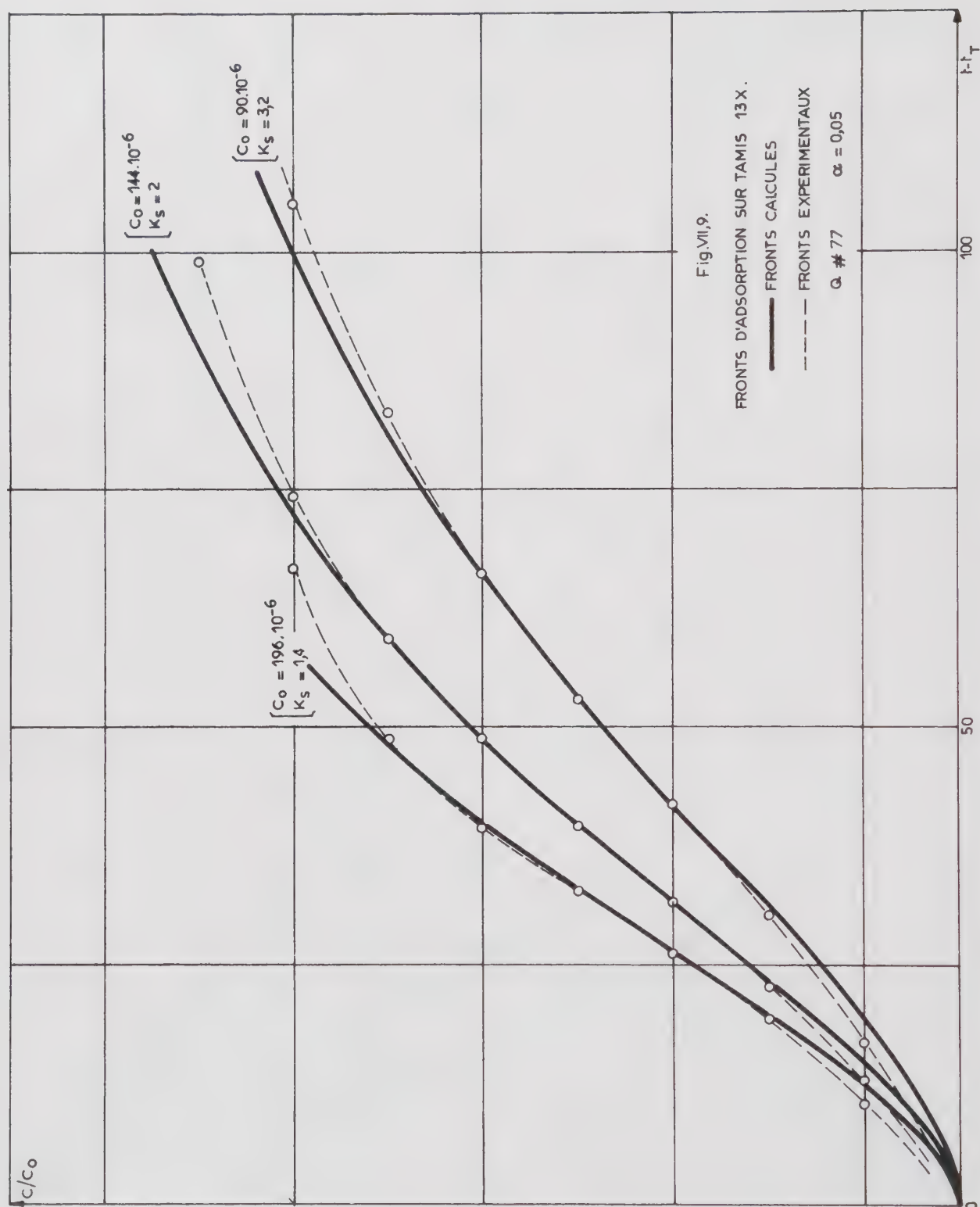
Dans les tableaux IV, V, VI nous avons donné pour chaque expérience les principaux paramètres définissant les conditions opératoires, à savoir : la concentration d'entrée C_0 , les paramètres hydrodynamiques avec le débit Q dans la colonne et le nombre de Reynolds modifié de Chu $\frac{d_p G}{\mu(1-\epsilon)}$ et enfin le poids du tamis p . Nous avons également calculé dans chaque cas deux paramètres qui dépendent directement de l'équilibre d'adsorption, à savoir : la concentration dans le solide q_0^* en équilibre avec la concentration d'entrée C_0 , et la vitesse linéaire de déplacement de la zone constante w . Les paramètres cinétiques qui déterminent la forme et la hauteur du front et qui font l'objet principal de l'interprétation ne figurent pas dans ces tableaux. Les fronts d'adsorption expérimentaux correspondant à chacune des expériences ont été représentés sur les figures VII.5, VII.6, VII.7, VII.8., VII.9.











Détermination et calcul des paramètres q_o^* et w

La quantité totale d'heptane adsorbée sur les tamis est déterminée par un bilan global d'heptane effectué entre le début de l'expérience à $t = 0$ ($t = 0$ correspond à l'introduction du front d'heptane dans la colonne) et la fin de l'adsorption pour un temps t .

Ecrivons que la quantité d'heptane introduite est égale à la somme de la quantité d'heptane recueillie à la sortie de la colonne augmentée des quantités adsorbées dans le solide et retenues par la phase gazeuse dans le volume mort de la colonne.

$$Q C_o t = \int_0^t C dt + q_o^* p + Z_o S \varepsilon C_o$$

En remarquant que :

$$Z_o S \varepsilon = Z_o \frac{Q}{u} = Q t_o$$

le bilan s'écrit :

$$q_o^* p = Q \int_{t_o}^t (C_o - C) dt$$

$$q_o^* = \frac{Q}{p} \int_{t_o}^t (C_o - C) dt$$

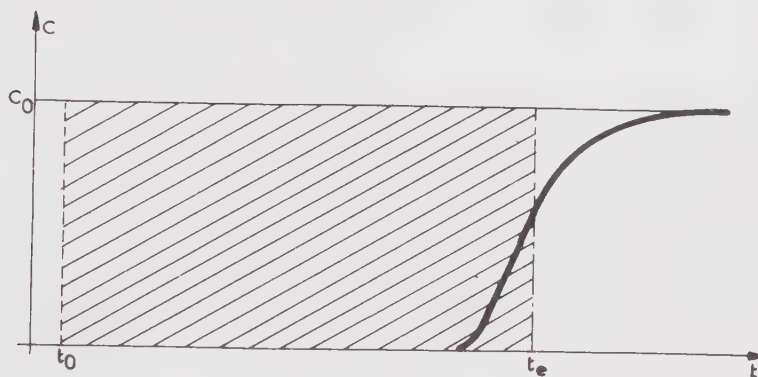


Fig VI, 10.

L'intégrale $\int_{t_o}^t (C_o - C) dt$ correspond à un facteur dimensionnel près à l'aire comprise entre la courbe d'adsorption, l'horizontale d'ordonnée C_o et la verticale d'abscisse t_o , laquelle est égale à l'aire du rectangle hachuré sur la figure. D'où :

$$q_o^* = \frac{Q}{p} (t_e - t_o) C_o \quad (75)$$

Connaissant le poids de tamis p , le débit dans la colonne Q et la concentration d'entrée C_0 , le calcul de q_0^* demande la détermination graphique du temps t_e tel que la droite de même abscisse détermine avec le front d'adsorption et les droites $C = 0$ et $C = C_0$ des aires égales.

q_0^* étant connue, la vitesse linéaire de déplacement de la zone constante dans la colonne est donnée par la relation :

$$w = u \frac{\varepsilon C_0}{\varepsilon C_0 + \rho_s q_0^*}$$

εC_0 étant une quantité très petite devant $\rho_s q_0^*$ ($\varepsilon C_0 / \rho_s q_0^*$ est de l'ordre de 1/1000 dans nos expériences) on peut avec une très bonne approximation calculer w par la relation approchée :

$$w \approx u \frac{\varepsilon C_0}{\rho_s q_0^*}$$

Tableau IV

RESULTATS DES ADSORPTIONS SUR TAMIS 13X

	C_0	Q	R_e	p	t_e	q_0^*	w
I	144.10^{-6}	77,4	15,5	240	2640	0,1227	$2,89.10^{-2}$
II	144.10^{-6}	49,6	9,96	240	4140	0,1235	$1,84.10^{-2}$
III	144.10^{-6}	26,85	5,4	240	7560	0,1218	$1,007.10^{-2}$
IV	144.10^{-6}	15,5	3,12	240	13150	0,1222	$0,58.10^{-2}$
V	196.10^{-6}	76,6	15,35	240	1985	0,1240	$3,85.10^{-2}$
VI	196.10^{-6}	44,8	9	240	3380	0,1235	$2,26.10^{-2}$
VII	196.10^{-6}	30,85	6,2	240	4860	0,1224	$1,57.10^{-2}$
VIII	196.10^{-6}	22,5	4,52	240	6670	0,1226	$1,147.10^{-2}$
IX	196.10^{-6}	18,1	3,64	240	8250	0,1220	$0,926.10^{-2}$
X	90.10^{-6}	77,1	15,45	240	4190	0,1210	$1,825.10^{-2}$

Tableau V
RESULTATS DES ADSORPTIONS SUR TAMIS 5 A

	C_o	Q	R_e	p	t_e	q_o^*	w
XI	$196 \cdot 10^{-6}$	79,5	16	248	2 010	12,63	$3,93 \cdot 10^{-6}$
XII	$196 \cdot 10^{-6}$	51,5	10,35	248	3 075	12,5	$2,57 \cdot 10^{-6}$
XIII	$196 \cdot 10^{-6}$	39,4	7,92	248	3 960	12,32	$2 \cdot 10^{-6}$
XIV	$196 \cdot 10^{-6}$	23,1	4,64	248	6 850	12,5	$1,15 \cdot 10^{-6}$
XV	$196 \cdot 10^{-6}$	16,25	3,27	248	9 600	12,35	$0,823 \cdot 10^{-6}$

Tableau VI
RESULTATS DES ADSORPTIONS SUR TAMIS 10 X

	C_o	Q	R_e	p	t_e	q_o^*	w
XVI	$196 \cdot 10^{-6}$	80,3	16,15	217	1 655	0,12	$4,17 \cdot 10^{-2}$
XVII	$196 \cdot 10^{-6}$	45,1	9,6	217	2 870	0,117	$2,41 \cdot 10^{-2}$
XVIII	$196 \cdot 10^{-6}$	25,6	5,15	217	5 100	0,118	$1,35 \cdot 10^{-2}$
XIX	$196 \cdot 10^{-6}$	18,1	3,64	217	7 120	0,1165	$0,97 \cdot 10^{-2}$
XX	$196 \cdot 10^{-6}$	14,6	2,94	217	8 910	0,1175	$0,776 \cdot 10^{-2}$

b) Interprétation

Nous avons vu que l'isotherme expérimentale déterminée sur les tamis 13 X est assez bien représentée par deux segments de droites tels que le point de cassure ait pour coordonnées ($x = 0,03$; $y = 0,94$). Nous avons comparé deux fronts calculés, l'un avec cette isotherme, et l'autre avec l'isotherme irréversible ($x = 0$; $y = 1$). Nous avons constaté une différence tout à fait négligeable entre les deux courbes qui justifie pleinement la légère simplification apportée par l'utilisation d'une isotherme irréversible pour l'interprétation des résultats.

L'examen des fronts d'adsorption montre que ceux-ci présentent une nette dissymétrie. La concentration à la sortie de la colonne qui est restée nulle pendant toute la progression de la zone d'adsorption à l'intérieur du lit se met brusquement à croître de façon relativement rapide ; la pente du front passe par un maximum au niveau du point d'inflexion après quoi la concentration croît lentement et tend vers la concentration maximum C_0 . Cet examen qualitatif du front d'adsorption va nous donner une première indication sur l'influence des deux transferts.

En effet, imaginons trois adsorptions différentes telles que la vitesse d'adsorption de la première soit limitée par le transfert dans la phase gazeuse, la vitesse d'adsorption de la seconde par le transfert dans la phase solide, et la vitesse d'adsorption de la troisième par l'ensemble des deux transferts. Nous avons calculé les fronts correspondant à ces 3 types d'adsorption en prenant comme paramètres cinétiques :

pour le premier	$K_G = 3,2$	$K_S \rightarrow +\infty$
pour le second	$K_G \rightarrow +\infty$	$K_S = 3,2$
pour le troisième	$K_G = 3,2$	$K_S = 3,2$

Ces trois fronts sont représentés sur la figure VII.11.

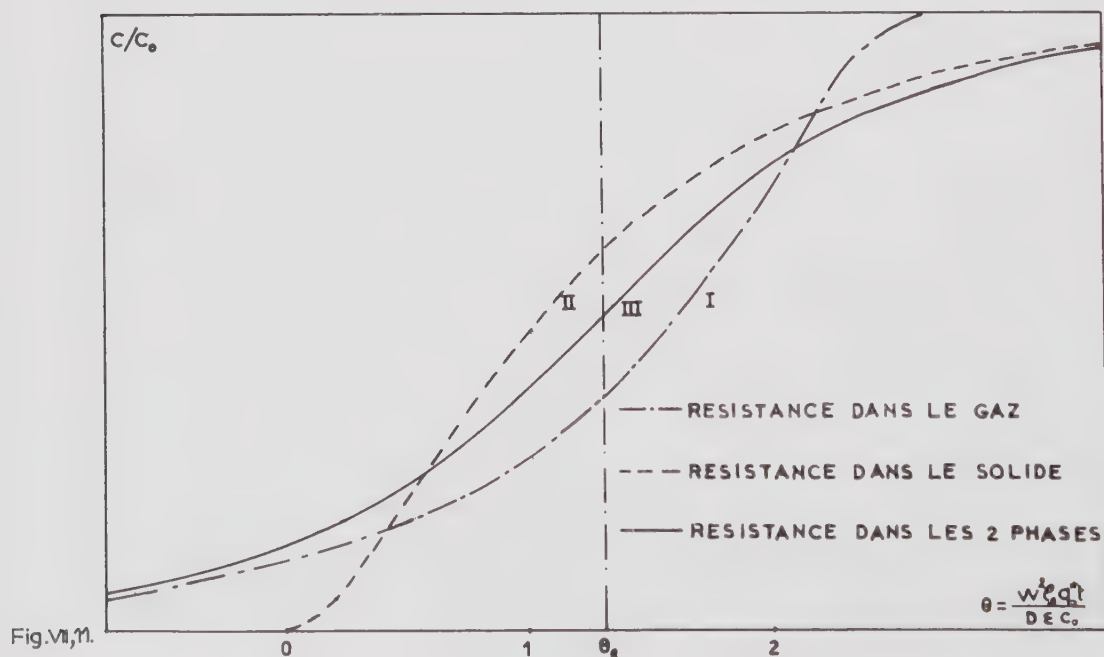


Fig. VII.11.

En comparant les courbes (I) et (III) d'une part, et les courbes (II) et (III) d'autre part, on constate que l'influence de K_G se fait sentir sur la première partie du front correspondant à la verticale de l'isotherme alors que l'influence de K_s porte sur la seconde partie du front correspondant à l'horizontale de l'isotherme. Plus K_G est grand, plus le front est pentu dans sa première partie alors que plus la résistance dans le solide est faible, plus le front est raide dans sa seconde partie.

Les courbes expérimentales d'adsorption sur les tamis présentent une dissymétrie analogue à celle de la courbe (II) ; ce qui nous permet de conclure que dans nos expériences la vitesse de transfert dans le gaz est certainement beaucoup plus rapide que la vitesse de transfert dans le solide.

Nous allons aller plus loin dans ce sens et supposer que la résistance au transfert dans le fluide est négligeable par rapport à la résistance dans le solide. Pour contrôler le bienfondé de cette hypothèse nous avons présenté sur la figure VII.12. deux fronts ; l'un correspondant à la solution calculée à partir du coefficient de diffusion axiale et du coefficient de transfert dans le solide, déterminés par l'interprétation qui va suivre (où l'on néglige la résistance au transfert dans le fluide), et l'autre, correspond à la solution calculée avec les deux mêmes coefficients que précédemment, mais avec en plus le coefficient de transfert dans la phase gazeuse estimé d'après la corrélation de Chu. Notons que ces calculs ont été faits dans le cas le plus défavorable correspondant à une faible valeur du nombre de Reynolds pour laquelle l'influence du transfert dans le film gazeux est la plus grande puis k_g est une fonction croissante de la vitesse linéaire dans le lit.

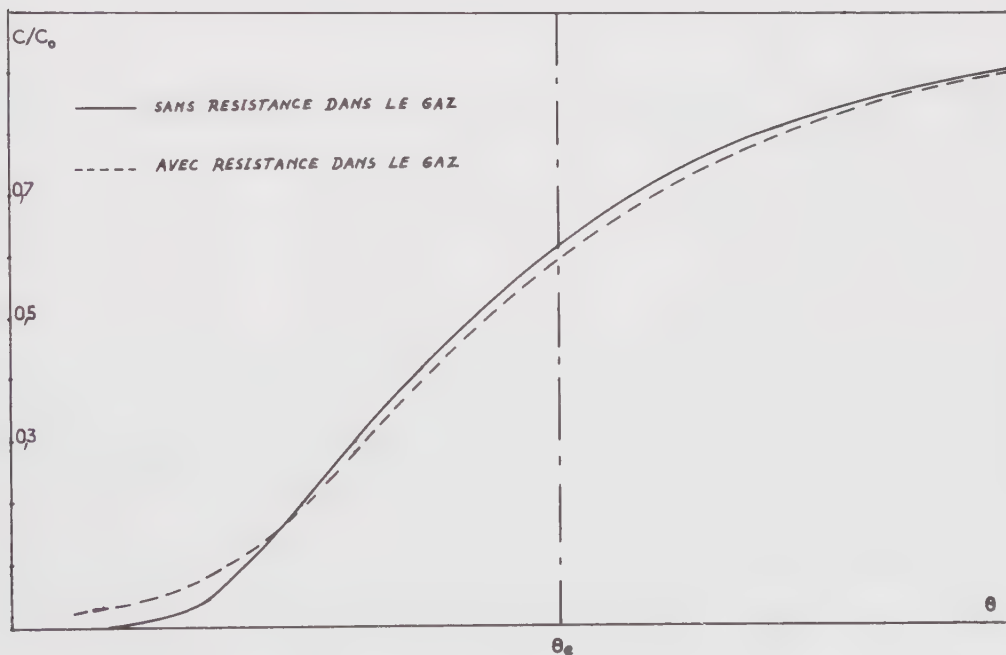


Fig.VII, 12.

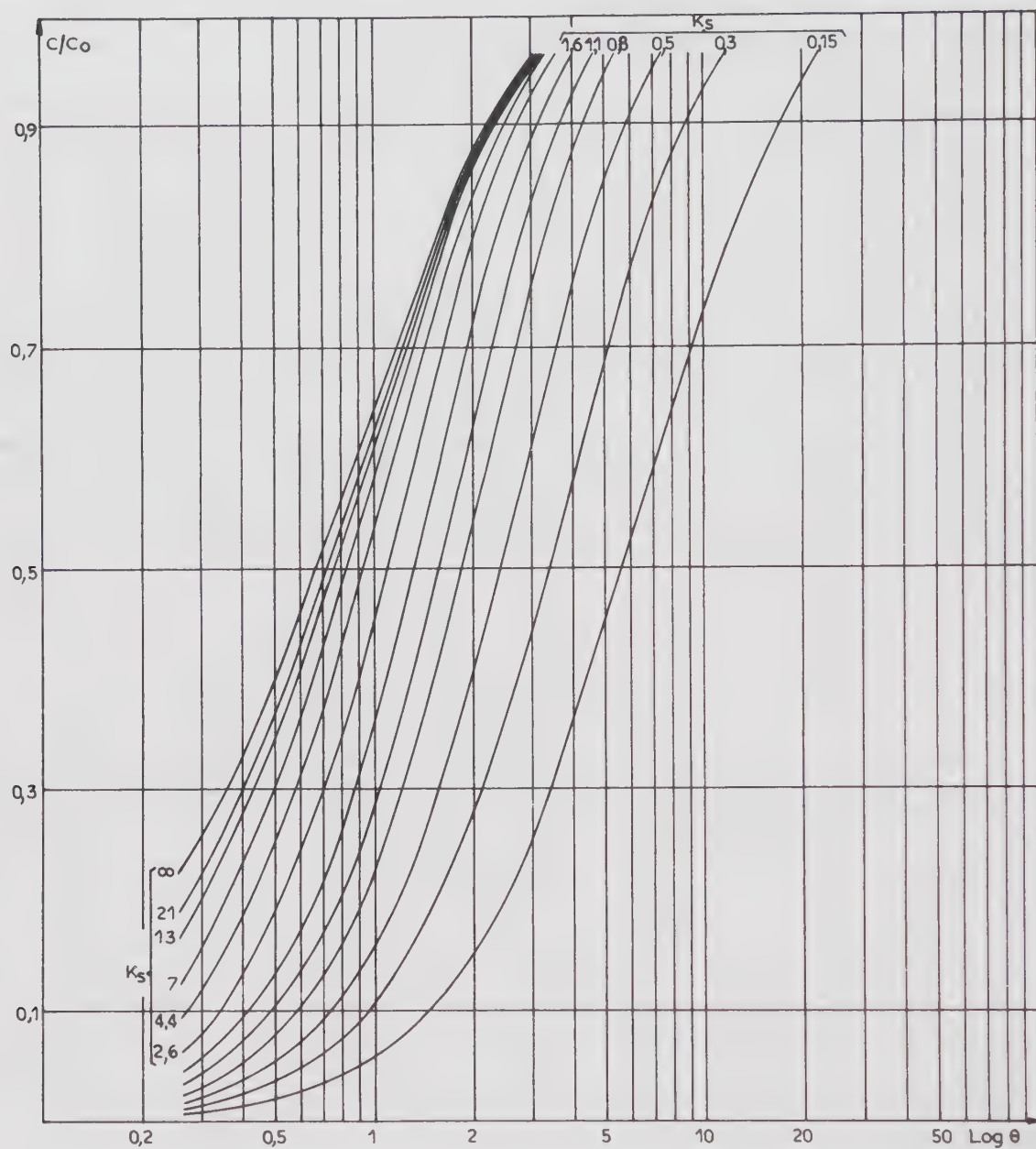


Fig. VII, 13

RESEAU DES FRONTS D'ADSORPTION CALCULES

On peut constater que même dans ce cas l'influence de k_g sur le front d'adsorption est très minime et que l'erreur que nous commettons en négligeant la résistance au transfert dans le fluide (c'est-à-dire en supposant k_g infini) est certainement inférieure aux erreurs introduites par l'expérience.

En supposant donc que l'isotherme est irréversible et que la résistance au transfert dans le gaz est nulle, la solution constituée par les équations (62) et (63) se met sous une forme plus simple. En effet, si nous faisons $x_D = 0$, $y_D = 1$ et $K_G \rightarrow +\infty$, la première équation (62) disparaît puisque par définition, $x < x_D$ pour $\theta < 0$; d'autre part :

$$\lambda_1 \rightarrow +\infty, \quad \lambda'_1 \rightarrow -1, \quad \lambda'_2 \rightarrow -K_s$$

si bien que l'équation (63) devient :

$$1 - x = \frac{K_s}{K_s - 1} e^{-\theta} + \frac{1}{1 - K_s} e^{-K_s \theta} ; \quad \theta > 0 \quad (76)$$

D'après cette équation, l'ensemble des solutions apparaît comme un réseau de courbes x vs θ avec K_s comme paramètre. Le programme en P.A.F. établi pour les équations (62) et (63) nous a permis de calculer ce réseau qui est représenté sur la figure VII. 13.

Les fronts expérimentaux nous donnent la variation de C en fonction du temps t . Celui-ci est lié à θ par la relation :

$$t = \frac{D}{w^2} \frac{\epsilon}{\rho_s} \frac{C_o}{q_o^*} \theta$$

dans laquelle D est un paramètre inconnu. L'interprétation par comparaison graphique entre les fronts théoriques et expérimentaux s'avère pratiquement impossible puisque dans le diagramme $C - \theta$ une courbe expérimentale est déterminée à une affinité près d'axe vertical.

Si nous portons en abscisse les logarithmes de θ et de t , la relation :

$$\text{Log } \theta = \text{Log } \frac{w^2}{D} \frac{\rho_s}{\epsilon} \frac{q_o^*}{C_o} + \text{Log } t$$

montre que dans le diagramme $(C - \text{Log } \theta)$ la courbe expérimentale C vs $\text{Log } t$ est définie à une translation près. En traçant cette dernière sur papier calque puis en la faisant glisser parallèlement à elle-même selon la direction de l'axe des abscisses, il serait théoriquement possible de déterminer la courbe du réseau C vs $\text{Log } \theta$ la plus proche du front expérimental et d'en déduire les valeurs correspondantes de K_s et de $\frac{w^2}{D} \frac{\rho_s}{\epsilon} \frac{q_o^*}{C_o}$, donc d'atteindre $k_s a' \rho_s$ et D . Malheureusement, la représentation logarithmique resserre énormément les courbes et l'interprétation graphique devient très imprécise.

Rendons l'équation (76) dimensionnelle, pour cela explicitons K_s et θ et posons :

$$k_s a' \rho_s = \alpha \quad \frac{D}{w^2} \frac{\epsilon}{\rho} \frac{C_o}{q_o} = \beta$$

il vient :

$$1 - x = \frac{1}{1 - \alpha\beta} e^{-\alpha t} - \frac{\alpha\beta}{1 - \alpha\beta} e^{-\frac{t}{\beta}} \quad (77)$$

Plutôt que de nous livrer à l'opération longue et fastidieuse avec deux paramètres inconnus qui consiste à déterminer par une méthode quelconque (graphique ou analytique) la courbe calculée par l'équation (77) qui rende le mieux compte de la courbe expérimentale enregistrée, nous avons cherché à caractériser chacun des fronts par un paramètre de forme ou de position qui soit à la fois facile à déterminer graphiquement et le plus représentatif possible de la courbe à interpréter. Parmi les paramètres qu'il est possible d'envisager, nous citerons : l'abscisse du point d'inflexion $t_{\text{inf.}}$, l'abscisse de la droite "d'équilibre des aires" t_e et la pente au point d'inflexion $\frac{dx}{dt}_{\text{inf.}}$.

Chacun de ces paramètres caractéristiques s'exprime en fonction des coefficients inconnus α et β . Ainsi :

$$t_{\text{inf.}} = \frac{\beta}{\alpha\beta - 1} \text{Log } \alpha\beta \quad (78)$$

$$t_e = \frac{1 + \alpha\beta}{\alpha} \quad (79)$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf.}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha\beta} \left(e^{\frac{\alpha\beta}{1 - \alpha\beta} \text{Log } \alpha\beta} - e^{\frac{1}{1 - \alpha\beta} \text{Log } \alpha\beta} \right) \quad (80)$$

Les deux premiers conduisent à des relations assez simples mais présentent le désavantage d'être difficilement accessibles sur le graphique. La position du point d'inflexion est très mal définie à cause de la forme presque linéaire des fronts dans leur partie moyenne et sa détermination s'avère extrêmement imprécise. La détermination de l'abscisse t_e par mesure graphique des aires est également très imprécise à cause de la branche asymptotique du front vers la concentration maximum.

L'expression de $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf.}}$ est beaucoup plus compliquée mais ce paramètre présente le double avantage d'être très facile à déterminer graphiquement et d'être très représentatif du front d'adsorption puisque la tangente au point d'inflexion se confond avec la pente générale de la courbe dans sa partie moyenne.

Nous allons voir qu'il suffit de connaître les tangentes au point d'inflexion de deux fronts expérimentaux différents pour déterminer α et β .

α est théoriquement indépendant du débit et de la concentration maximale C_0 puisque :

$$\alpha = k_s a' \rho_s = \frac{60 D_s}{dp^2}$$

Dans la formule donnant β explicitons D et w :

$$D = k_D u \quad ; \quad w = u \frac{\varepsilon C_o}{\rho_s q_o^*}$$

β devient :

$$\beta = \frac{k_D}{u} \frac{\rho_s q_o^*}{\varepsilon C_o}$$

β est inversement proportionnel à u donc au débit dans la colonne.

Deux expériences d'adsorption faites à une même concentration C_o et à deux débits différents Q_1 et Q_2 sont représentées par le même coefficient α et par des coefficients β_1 et β_2 qui sont dans le rapport inverse des débits.

Soit n ce rapport connu :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = n$$

$$\beta_2 = n \beta_1$$

Ayant déterminé graphiquement les tangentes $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf. } 1}$ et $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf. } 2}$ nous sommes amenés à résoudre le système de deux équations à deux inconnues, α et β_1 :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf. } 1} = \frac{\alpha}{1 - \alpha \beta_1} \left(e^{\frac{\alpha \beta_1}{1 - \alpha \beta_1} \text{Log } \alpha \beta_1} - e^{\frac{1}{1 - \alpha \beta_1} \text{Log } \alpha \beta_1} \right) \quad (81)$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf. } 2} = \frac{\alpha}{1 - n \alpha \beta_1} \left(e^{\frac{n \alpha \beta_1}{1 - n \alpha \beta_1} \text{Log } n \alpha \beta_1} - e^{\frac{1}{1 - n \alpha \beta_1} \text{Log } n \alpha \beta_1} \right)$$

Ce système a pu être résolu numériquement par une méthode d'itérations sur la machine C.A.B. 500 de l'I.F.P. Le programme prévoit la lecture des valeurs des tangentes :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf. } 1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{inf. } 2}$$

déterminées graphiquement ainsi que celle du rapport des débits n.

Nous avons appliqué cette méthode de résolution aux quatre séries d'expériences effectuées à différents débits sur les trois variétés de tamis : deux séries réalisées sur les tamis

13X à deux concentrations différentes $144.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ et $196.10^{-6} \text{ g/cm}^3$, les deux autres réalisées respectivement sur les tamis 5A et 10X à une concentration de $196.10^{-6} \text{ g/cm}^3$. Pour chacune de ces familles de fronts, nous avons déterminé les valeurs de α et β_1 par résolution numérique du système (81) en choisissant les tangentes aux deux courbes correspondant aux débits extrêmes.

Les résultats de cette interprétation sont rassemblés dans le tableau VII.

Le coefficient de transfert $k_s a' \rho_s$ et le coefficient k_D étant ainsi déterminés pour chaque série d'expériences, nous avons calculé au moyen de l'équation (77) les courbes correspondant à chacun des débits expérimentés et nous avons tracé sur un même graphique les courbes théoriques et les fronts expérimentaux (voir figures VII. 5, VII. 6, VII. 7, VII. 8, VII. 9).

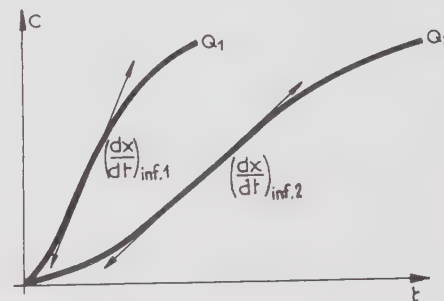


Fig.VII,14.

Tableau VII

	$(dx/dt)_{inf.1}$	$(dx/dt)_{inf.2}$	n	$\alpha = k_s a' \rho_s$	$\beta = \frac{k_D}{u} \frac{\rho_s q_o^*}{\varepsilon C_o}$	k_D
Tamis 13 X $C_o = 144.10^{-6}$	0,0122	0,00394	5	0,050	$2/0,05 = 40$	1,15
Tamis 13 X $C_o = 196.10^{-6}$	0,01615	0,00562	4,2	0,056	$1,7/0,056 = 30,4$	1,19
Tamis 5 A $C_o = 196.10^{-6}$	0,0113	0,00532	4,9	0,020	$0,41/0,02 = 20,5$	0,82
Tamis 10 X $C_o = 196.10^{-6}$	0,0164	0,0047	5,5	0,064	$1,8/0,064 = 28,1$	1,18

On constate que les courbes expérimentales intermédiaires sont en bon accord avec les courbes calculées tout au moins pour ce qui est de la pente générale du front. Le désaccord observé vers la concentration maximale C_o spécialement pour les forts débits peut s'expliquer par l'effet thermique dû à la chaleur d'adsorption qui est d'autant plus intense que le débit est plus grand et qui a pour effet d'allonger la dernière partie du front. Ce problème sera abordé plus en détail dans la conclusion.

De l'examen des résultats de l'interprétation précédente, nous pouvons déduire un certain nombre de renseignements partiels sur la cinétique de l'adsorption étudiée. Le fait même que l'on puisse rendre compte des fronts effectués à une même concentration et à différents débits sur un même tamis avec un seul coefficient de transfert dans le solide $k_s a' \rho_s$ confirme que ce coefficient est bien indépendant de la vitesse du fluide comme le veut la théorie. Les deux séries d'expériences effectuées sur les tamis 13 X à deux concentrations différentes conduisent à des valeurs de $k_s a' \rho_s$ très voisines (0,05 et 0,056). Le résultat est sans doute insuffisant pour conclure, mais là encore il semble bien que l'on puisse pratiquement considérer que le coefficient $k_s a' \rho_s$ est indépendant de la concentration C_o .

La comparaison des coefficients de transfert pour les différents tamis révèle que la vitesse de diffusion dans les tamis 5 A est entre 2 et 3 fois moins rapide que dans les tamis 10 X ou 13 X ; ce résultat est tout à fait logique et s'explique par la faible différence de dimension entre le diamètre d'ouverture des "fenêtres" dans les tamis 5 A ($\sim 5 \text{ Å}$) et le diamètre critique de l'heptane ($\sim 4,9 \text{ Å}$). La différence de vitesse du transfert entre les tamis 10 X et les tamis 13 X n'est pas assez sensible (étant donnée la précision des résultats) pour nous permettre de conclure avec certitude que la vitesse de diffusion est plus rapide dans les tamis 10 X que dans les tamis 13 X.

Les valeurs de k_D données dans le tableau VII sont en bon accord avec la valeur que nous avons déterminée par interprétation directe des fronts de diffusion, ce qui confirme donc la validité du schéma choisi.

c) Calcul d'un lit fixe de tamis moléculaires

D'après l'interprétation précédente, le calcul complet d'un lit fixe de tamis moléculaires fonctionnant dans les conditions de nos expériences peut être mené à bien si l'on a pu déterminer :

- Les deux paramètres servant à décrire la configuration du lit ϵ et ρ_s .
- Le paramètre qui caractérise la capacité à l'équilibre des tamis q_o^*
- Les deux paramètres introduits pour décrire la cinétique d'adsorption $k_s a' \rho_s$ et k_D .

La fonction de vide ϵ et la masse spécifique du lit ρ_s sont le plus souvent connus ou peuvent être déterminés directement comme nous l'avons montré.

Une fois un point de l'isotherme (C_o, q_o^*) déterminé, comme nous l'avons vu, par un bilan global de matière au cours d'une adsorption, la partie supérieure de la courbe d'équilibre est déterminée par l'interprétation d'une seule courbe de désorption par élution.

Le coefficient de transfert dans le solide $k_s a' \rho_s$ et le coefficient de proportionnalité pour la dispersion axiale k_D sont déterminés au moyen de deux fronts expérimentaux correspondant à des expériences d'adsorption réalisées à deux débits suffisamment différents. Ayant déterminé graphiquement les pentes des tangentes au point d'inflexion ,

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{\text{inf. } 1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\text{inf. } 2}$$

on calcule α et β_1 par résolution numérique du système (81), et l'on déduit les valeurs correspondantes de $k_s a' \rho_s$ et k_D par les relations :

$$\alpha = k_s a' \rho_s$$

$$k_D = u \frac{\varepsilon C_o}{\rho_s q_o} \beta_1$$

Connaissant les cinq paramètres ε , ρ_s , q_o^* , $k_s a' \rho_s$ et k_D ainsi que les conditions opératoires, u , Z_o , C_o imposées à l'adsorption, la prévision du front se fait de la manière suivante, on calcule :

$$t_o = \frac{Z_o}{u} \quad (82)$$

puis par la relation (75) :

$$(t_e - t_o) = \frac{q_o^* p}{C_o Q}$$

ou en fonction des paramètres énumérés ci-avant :

$$(t_e - t_o) = \frac{q_o^* Z_o \rho_s}{C_o u \varepsilon} \quad (83)$$

Ces deux calculs permettent de placer les abscisses t_o et t_e sur le diagramme C_vst . On calcule ensuite le paramètre β par la relation :

$$\beta = \frac{k_D \rho_s q_o^*}{u \varepsilon C_o}$$

Connaissant $\alpha = k_s a' \rho_s$, on détermine le paramètre K_s intervenant dans l'équation (76) par la relation :

$$K_s = \alpha \beta$$

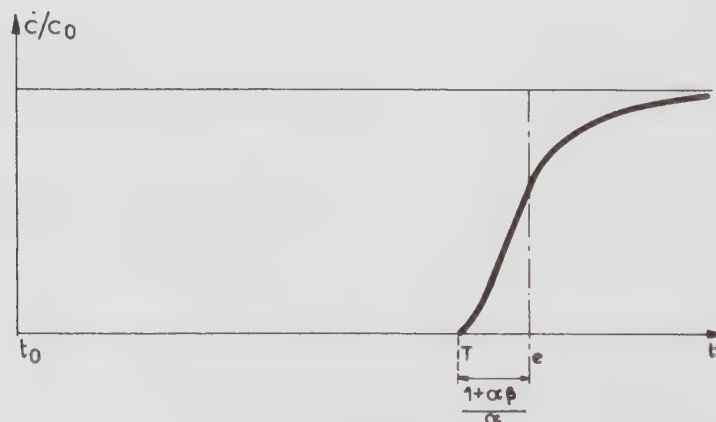


Fig.VII,15.

Au moyen des résultats du tableau VIII, on détermine la courbe C vs θ correspondant au paramètre K_s ainsi calculé.

On transforme la série des valeurs C vs θ en la série correspondante des valeurs C vs t par l'intermédiaire de la relation :

$$t = \beta\theta$$

Dans le calcul des fronts théoriques, l'origine des temps $t = 0$ correspond à $C = 0$ sur la courbe (point de transition) et celle-ci est donc calculée dans un système d'axes translaté par rapport au système d'axes de la figure.

On place l'origine de la courbe ($C = 0$, $t = t_T$) en nous servant de la relation (79) qui dans le système d'axes de la figure s'écrit :

$$(t_e - t_T) = \frac{1 + \alpha\beta}{\alpha} \quad (84)$$

Le front est tracé à partir du temps t_T comme origine.

En fait, dans une opération industrielle d'adsorption en lit fixe, la connaissance de la forme exacte du front n'est pas impérieuse ; il importe surtout de prévoir le temps de transition t_T à partir duquel le corps adsorbé va commencer à sortir de l'effluent et où l'adsorption doit être arrêtée.

Ayant déterminé t_e par la relation (83) et $(t_e - t_T)$ par la formule (84), on déduit immédiatement la valeur de t_T .

Le paramètre $(t_e - t_T)$ présente un grand intérêt car il va nous permettre de déterminer le rendement de l'opération d'adsorption, (c'est-à-dire le rapport de la quantité de soluté effectivement adsorbée au cours de l'adsorption à la quantité qui aurait été adsorbée si le lit était complètement saturé). En effet, à l'intervalle de temps $(t_e - t_T)$ correspond dans le lit une certaine longueur z' telle que :

$$z' = w (t_e - t_T) \quad (85)$$

La quantité de soluté nécessaire à saturer le volume Sz' de tamis est égale à la quantité globale de soluté pour compléter la saturation du lit, une fois l'adsorption terminée, c'est-à-dire lorsque le début de la zone d'adsorption est parvenu à l'extrémité du lit (voir figure VII.16). Z' mesure donc la longueur du lit qui, du point de vue bilan global, n'a pas été utilisée au cours de l'adsorption, et le rendement de l'opération est mesuré par le rapport $\frac{Z_0 - z'}{Z_0}$.

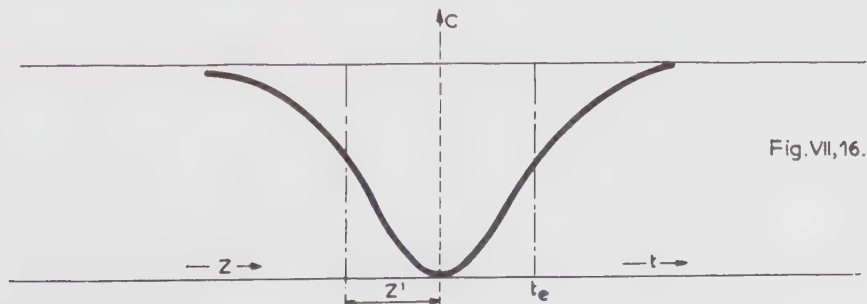


TABLEAU DES VALEURS DE $x = C/C_0$, CALCULEES PAR LA SOLUTION (76) POUR DIFFERENTS K_s

TABLEAU DES VALEURS DE $x = C/C_0$, CALCULEES PAR LA SOLUTION (76) POUR DIFFERENTS K_s

Explicitons z' :

$$z' = u \frac{\varepsilon C_o}{\rho_s q_o^*} \frac{1 + \alpha \beta}{\alpha}$$

$$z' = k_D + u \frac{\varepsilon C_o}{\rho_s q_o^*} \frac{1}{k_s a' \rho_s} \quad (86)$$

On constate donc, d'après cette relation, que le rendement de l'adsorption dynamique en lit fixe sur des tamis moléculaires sera d'autant meilleur que la vitesse du fluide u et la concentration C_o en soluté sont plus faibles.

VIII. CONCLUSION

Nous avons vu que l'interprétation proposée dans le chapitre précédent nous a permis de rendre compte de façon satisfaisante des fronts expérimentaux obtenus au cours de l'adsorption d'heptane dilué dans de l'azote sur les tamis moléculaires et donc de les prévoir par le calcul avec une précision acceptable.

Il serait souhaitable cependant de compléter et de poursuivre cette étude de façon à améliorer la prévision du front et à généraliser l'interprétation précédente.

Il apparaît de façon indéniable que parmi les phénomènes que nous avons négligés dans les hypothèses admises, celui qui a le plus d'influence sur la forme et l'étalement du front est le dégagement calorifique produit par l'adsorption. Malheureusement, le problème de l'adsorption avec les deux transferts, de matière et de chaleur, couplés est d'une complication énorme et nous n'avons pu que l'effleurer.

De manière à mieux discerner l'influence probable du phénomène thermique, nous allons l'analyser mathématiquement dans un cas simple ne correspondant pas exactement à la réalité mais capable de nous donner les bases nécessaires à l'étude théorique des deux transferts.

Considérons donc le cas limite pour lequel les résistances au transfert de chaleur dans la phase solide et la phase fluide sont négligeables et où le front d'adsorption dans le lit se présente sous la forme d'une discontinuité.

Soient alors :

h_f la chaleur spécifique supposée constante du fluide en calories/g. °C.

h_s la chaleur spécifique supposée constante du solide en calories/g. °C.

H la chaleur d'adsorption du soluté en calories/g de soluté adsorbé.

Si nous faisons un bilan thermique dans un volume SdZ pendant un intervalle de temps dt et, si nous supposons que le lit fonctionne dans des conditions adiabatiques, nous obtenons :

$$\rho_f h_f u \left(\frac{\delta T}{Z} \right) + \rho_s h_s \left(\frac{\delta T}{\delta t} \right) + \frac{\rho_s}{\epsilon} h \left(\frac{\delta T}{\delta t} \right) - H \frac{\rho_s}{\epsilon} \frac{\delta q}{\delta t} = 0 \quad (87)$$

En prenant comme équation du front dans le lit :

$$q = 0 \quad \text{pour } t < \frac{Z}{w}$$

$$q = q_o^* \quad \text{pour } t > \frac{Z}{w}$$

et en traitant l'équation de bilan par la transformation de Laplace, la transformée :

$$\bar{T}(p) = \int_0^\infty T(t) e^{-pt} dt$$

est donnée par la relation :

$$\bar{T} = \frac{H \rho_s q_o^*}{\rho_f h_f u \epsilon} \frac{\exp\left(-\frac{1}{w} pZ\right) - \exp\left(-\frac{1}{w'} pZ\right)}{\left(\frac{1}{w'} - \frac{1}{w}\right) p} \quad (88)$$

avec :

$$w' = \frac{u \rho_f h_f}{\rho_f h_f + \frac{\rho_s h_s}{\epsilon}} \quad (89)$$

Inversons la relation (88), il vient :

$$T = \frac{H \rho_s q_o^*}{\rho_f h_f u \epsilon \left(\frac{1}{w'} - \frac{1}{w}\right)} \left[E\left(t - \frac{Z}{w}\right) - E\left(t - \frac{Z}{w'}\right) \right] \quad (90)$$

dans laquelle $E(t - a)$ est la fonction échelon telle que :

$$E(t - a) = 1 \quad \text{pour } t - a > 0$$

$$E(t - a) = 0 \quad \text{pour } t - a < 0$$

A partir de la relation (90), nous devons envisager deux cas suivant que w' est inférieur ou supérieur à w .

1er cas $w' < w$

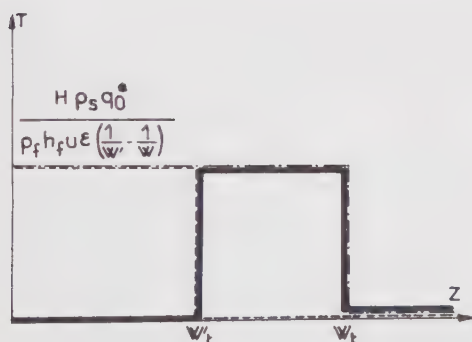


Fig.VIII.1.

Nous avons représenté le profil de température dans le lit correspondant à ce cas sur la figure VIII.1. On remarque que le front avant de ce profil se déplace à la même vitesse w que le front d'adsorption, alors que le front arrière se déplace à une vitesse moindre w' , si bien que la largeur $(w - w')t$ du profil de température croît de plus en plus à mesure qu'il progresse dans le lit.

A l'extrémité du lit, la sortie du profil de température suit la sortie du front d'adsorption.

2e cas $w' > w$

Dans ce cas on voit sur la figure VIII.2 que le front avant du profil de température se déplace à une vitesse w' supérieure à la vitesse w du front arrière ; donc à la sortie l'onde de température va précéder le front d'adsorption.

Ici encore le profil s'élargit de plus en plus dans sa progression dans le lit.

$$\frac{H \rho_s q_o^*}{\rho_f h_f u \epsilon \left(\frac{1}{w'} - \frac{1}{w}\right)} = \frac{H \rho_s q_o^*}{\rho_f h_f \frac{\epsilon \rho_f h_f + \rho_s h_s}{\rho_f h_f} - \frac{\epsilon C_o + \rho_s q_o^*}{C_o}} \quad (91)$$

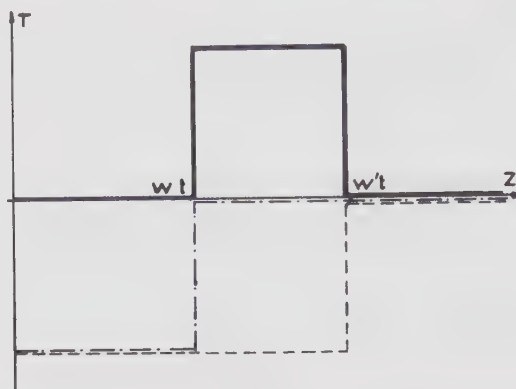


Fig. VIII, 2

Le palier maximal atteint par la température apparaît d'après (91) comme indépendant du débit ; d'autre part, il croît avec C_0 lorsque $w' > w$ et au contraire décroît avec C_0 lorsque $w' < w$.

Nous avons obtenu par l'expérience quelques profils de température au sortir du lit au moyen d'un thermocoupe placé juste au-dessus des tamis dans la colonne. Les résistances au transfert de chaleur et le front d'adsorption non discontinu font que ces profils ne sont pas carrés mais, se présentent sous la forme de vagues dissymétriques comme celle reproduite sur la figure VII. 3. La sortie de l'onde de chaleur se fait en même temps que la sortie du front d'adsorption et de résultat est en accord avec la théorie précédente puisqu'un calcul approximatif de $\frac{w'}{w}$ pour nos expériences a donné un rapport inférieur à 1.

Cette onde de chaleur a pour effet de prolonger la zone d'adsorption dans le lit et affecte surtout la queue de cette zone en provoquant une réadsorption par le tamis à partir de la baisse de température.

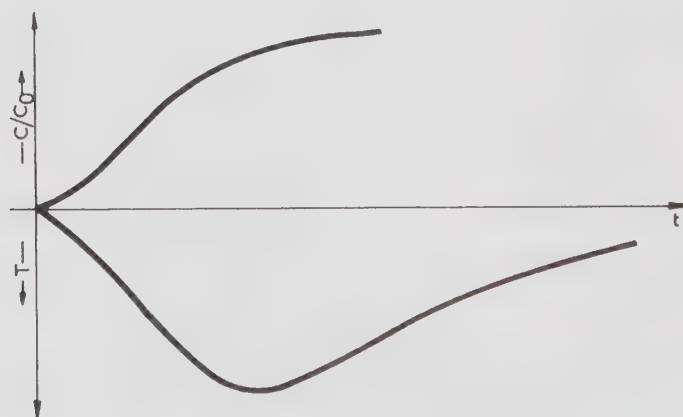


Fig. VIII, 3.

L'analyse que nous venons de faire montre clairement que le profil de température va en s'allongeant de plus en plus au fur et à mesure qu'il progresse dans la colonne. On conçoit intuitivement que ce résultat reste valable dans le cas plus compliqué où l'on tient compte des résistances au transfert, celles-ci ayant très grossièrement pour effet d'arrondir la silhouette carrée du profil. Il n'y a donc aucune chance d'atteindre un profil de température stable dans le lit et de pouvoir introduire une simplification analogue à celle introduite pour l'onde d'adsorption.

De plus, l'influence mutuelle exercée par l'adsorption et par le dégagement calorifique complique singulièrement le problème et la résolution du système des équations différentielles couplées de bilan thermique et de bilan matière ne peut être entreprise que par des méthodes numériques et avec l'aide d'un ordinateur suffisamment rapide.

Nous pouvons cependant essayer d'apprécier grossièrement l'influence de l'onde de température de la manière suivante :

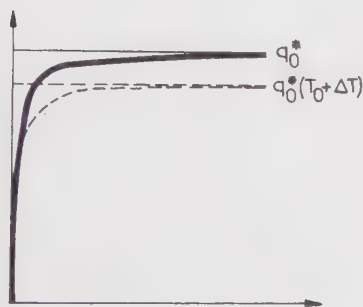


Fig.VIII,4.

Représentons les équilibres d'adsorption par des isothermes irréversibles et admettons que l'on puisse rendre compte de l'influence de la température par une variation linéaire de la capacité d'adsorption.

$$q_i = a (T_0 - T) + q_0^*$$

La concentration à la surface des particules q_i ne dépend donc que de la température T .

Si nous supposons que la seule résistance au transfert est dans la phase solide, l'équation de vitesse :

$$\frac{dq}{dt} = k_s a' \rho_s (q_i - q)$$

s'intègre si on connaît la loi de variation de q_i avec le temps, donc si on connaît le profil de température.

Considérons deux adsorptions différentes : la première se fait de manière isotherme à la température T_0 et la seconde se fait suivant le profil de température corrigé O A B C D (figure VIII.5).

Pour l'adsorption isotherme, la concentration q_i s'établit instantanément à la concentration maximale q_0^* . L'intégration de l'équation de vitesse donne l'équation du front d'adsorption correspondant :

$$C/C_0 = q/q_0^* = 1 - e^{-k_s a' \rho_s t}$$

Pour la seconde adsorption, prenons comme équation du profil de température :

$$T = T_0 + \Delta T (E(t) - E(t - \tau))$$

où $E(t)$ représente la fonction échelon unité déjà rencontrée.

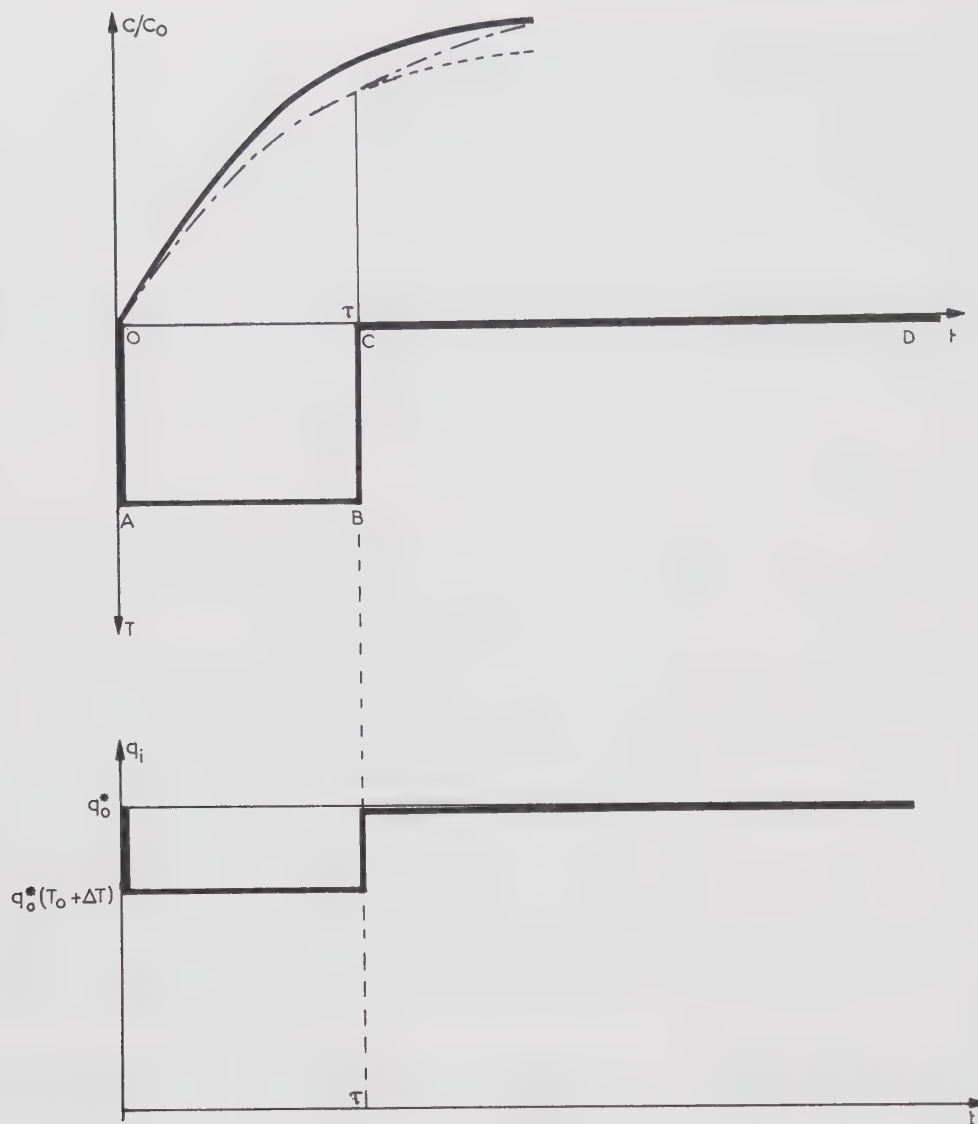


Fig. VIII, 5.

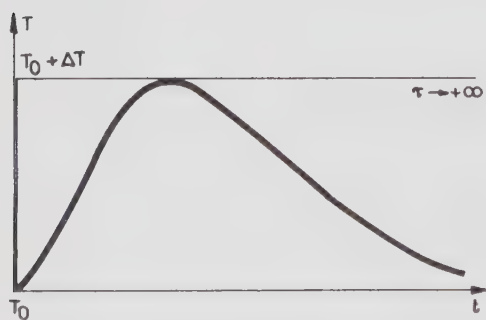


Fig. VIII, 6.

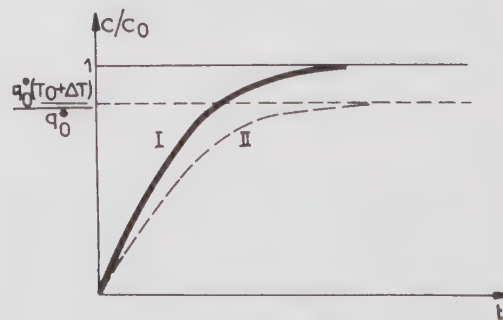


Fig. VIII, 7.

Posons :

$$\phi(t) = T_o - T = \Delta T (E(t - \tau) - E(t))$$

L'équation de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} + k_s a' \rho_s q = k_s a' \rho_s (a \phi(t) + q_o^*)$$

Appliquons la transformation de Laplace :

$$\bar{q} = \frac{k_s a' \rho_s a}{p + k_s a' \rho_s} \bar{\phi} + \frac{k_s a' \rho_s q_o^*}{p (p + k_s a' \rho_s)}$$

Mais :

$$\bar{\phi} = \frac{\Delta T}{p} (e^{-\tau p} - 1)$$

En remarquant que :

$$a \Delta T = q_o^* - q_o^* (T_o + \Delta T)$$

on obtient finalement :

$$\bar{q} = q_o^* - q_o^* (T_o + \Delta T) \frac{e^{-\tau p}}{p} - \frac{e^{-\tau p}}{p + k_s a' \rho_s} + q_o^* (T_o + \Delta T) \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p + k_s a' \rho_s} \right)$$

Inversons cette expression, il vient :

$$t < \tau \quad C/C_o = q/q_o^* = \frac{q_o^* (T_o + \Delta T)}{q_o^*} (1 - e^{-k_s a' \rho_s t})$$

$$t > \tau \quad C/C_o = q/q_o^* = \frac{q_o^* (T_o + \Delta T)}{q_o^*} (1 - e^{-k_s a' \rho_s t}) + \frac{q_o^* - q_o^* (T_o + \Delta T)}{q_o^*} (1 - e^{-k_s a' \rho_s (t - \tau)})$$

Nous avons représenté sur la figure VIII. 5 les fronts calculés correspondant aux deux adsorptions envisagées. On voit que jusqu'à $t = \tau$, les valeurs de C/C_o sont dans un rapport constant puis qu'ensuite ce rapport diminue pour tendre vers 1.

Considérons maintenant une adsorption réelle dont le profil de température est représenté sur la figure VIII. 6 avec un maximum à $T_o + \Delta T$. Il est évident que cette adsorption est intermédiaire entre l'adsorption isotherme à T_o et l'adsorption avec profil carré de la température pour laquelle $\tau \rightarrow +\infty$.

Le front d'adsorption expérimental se placera donc entre le front isotherme et le front correspondant au profil de température carré avec $\tau \rightarrow +\infty$ qui s'en déduit par une affinité d'axe des temps et de module (figure VIII. 7):

$$\frac{q_o^* (T_o + \Delta T)}{q_o^*}$$

Ce dernier front représente la déviation maximale à partir du front isotherme qu'il soit possible d'enregistrer à cause de l'effet de température. Ainsi nous avons pu maximiser l'influence du profil de température sur la forme de l'onde d'adsorption. Nous pouvons prendre comme critère de déformation la valeur du rapport :

$$\frac{q_o^* - q_o^* (T_o + T)}{q_o^*}$$

qui représente le pourcentage de la variation de la pente du front lorsqu'on passe du front I au front II.

Dans nos expériences, l'élévation de température est voisine de 25°C. Nous avons déterminé la différence des ordonnées des paliers des isothermes à 125°C et à 100°C par interpolation linéaire des valeurs de ces ordonnées pour les courbes d'équilibre à 25°C et à 150°C données par la Société Linde. Nous avons trouvé :

$$q_o^* (100) - q_o^* (125) = 0,0065$$

D'où :

$$\frac{q_o^* - q_o^* (T_o + T)}{q_o^*} = \frac{0,0065}{0,125} \# 5 \%$$

Pour généraliser l'interprétation donnée en VII, il resterait à corrélérer plus complètement les coefficients k_D et $k_s a' \rho_s$.

Si nous admettons que le nombre de Peclet est constant :

$$k_D = \frac{1}{P_e} d_p$$

Il apparaît que k_D est proportionnel à la dimension des particules ; ce résultat demanderait à être vérifié en expérimentant des lits de différentes granulométries. Il semble toutefois que le nombre de Peclet tel qu'il est défini en général soit insuffisant pour rendre compte de la dispersion axiale dans un lit de particules de forme irrégulière et disposées en vrac. D'ailleurs, nos expériences tendent à prouver que dans ce cas, le coefficient de dispersion axiale est une grandeur très fluctuante variant d'un empilement à l'autre et par conséquent impossible à corrélérer avec précision.

Le coefficient de transfert pour la phase solide $k_s a' \rho_s = \frac{60 D_s}{d_p^2}$ peut être évalué directement si l'on connaît le coefficient de diffusion dans les tamis D_s . Pour une variété de tamis, celui-ci dépend de la nature du soluté et du gaz porteur. On peut affirmer intuitivement que la diffusion est d'autant moins rapide que la molécule de soluté a un diamètre critique plus grand, qu'elle est plus longue et que son potentiel d'adsorption est plus faible. Les molécules de gaz porteur adsorbées sont déplacées par le soluté, puis doivent diffuser en sens inverse de celui-ci dans les pores du tamis. Elles ont donc un effet retardateur sur la vitesse de diffusion du soluté ; cet effet étant d'autant plus grand que la molécule de gaz porteur est plus grosse et que son potentiel d'adsorption est plus intense.

Une étude systématique de différents couples, soluté-gaz porteur permettrait de déterminer quantitativement l'influence de chacun de ces différents paramètres sur D_s et ainsi de prévoir à priori la valeur du coefficient de transfert dans le solide au cours d'une adsorption quelconque.

BIBLIOGRAPHIE

- I. KRAMERS et ALBERDA. Chem. Eng. Sci., 2, 173, (1953).
- II. ARIS et AMUNDSON. A.I. Ch. E. Journal, 3, 280, (1957).
- III. WILSON. J. Am. Chem. Soc., 62, 1583, (1940).
- IV. DE VAULT. J. Am. Chem. Soc., 65, 532, (1943).
- V. CHILTON et COLBURN. Ind. Eng. Chem., 26, 1183, (1934).
- VI. WILKE et HOUGEN. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 41, 445, (1945).
- VII. GLUECKAUF. J. Chem. Soc. p., 1302; (1947).
- VIII. HOUGEN et MARSHALL. Chem. Eng. Progr., 43, 197, (1947).
- IX. ROSEN. J. Chem. Phys. 20, 387, (1952) ; Ind. Eng. Chem., 46, 1590, (1954).
- X. LAPIDUS et AMUNDSON. J. Phys. Chem., 56, 984, (1952).
- XI. THOMAS. J. Am. Chem. Soc., 66, 1664, (1944).
- XII. VERMEULEN. Advances in Chem. Eng. 11 147, (1958).
- XIII. DREW, SPOONER et DOUGLAS. (1944).
- XIV. MICHAELS. Ind. Eng. Chem., 44, 1922, (1952).
- XV. BOYD, MYERS et ADAMSON. J. Am. Chem. Soc., 69, 2836, (1947).
- XVI. GLUECKAUF et COATES. J. Chem. Soc. p., 1315, (1947).
- XVII. VERMEULEN. Ind. Eng. Chem., 45, 1664, (1953).
- XVIII. ACRIVOS et VERMEULEN. Travail non publié. Cité dans XII.
- XIX. WALTER. J. Chem. Phys., 13, 229, (1945).
- XX. CHU. Chem. Eng. Progr., 49, 139, (1953).
- XXI. GLUECKAUF. Trans. Faraday Soc., 51, 1540, (1955).
- XXII. SAFFMAN. Chem. Eng. Sci., 11, 125, (1959).
- XXIII. BRENNER. Chem. Eng. Sci., 17, 229, (1962).

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théories nouvelles du broyage

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 25 juin 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy,

J. AUBRY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 27 juin 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. IMBS

